

Quantenchemische Untersuchungen an übergangsmetallkatalysierten
Oxidationsreaktionen

Die Oxidation von Alkenen mit Rutheniumtetraoxid

DISSERTATION

Zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem
Fachbereich Chemie der Philipps-Universität
Marburg

vorgelegt von
Jan Frunzke
aus Hagen in Westfalen

Marburg/Lahn 2003

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg
als Dissertation am 12. Januar 2003 angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. G. Frenking
Zweitgutachter: Prof. Dr. J. Sundermeyer

Tag der mündlichen Prüfung: 6. Februar 2003.

Inhalt

1	Einführung	1
2	Theorie, Methoden und Basissätze	3
2.1	Die Wellenfunktion	4
2.2	Die Schrödinger-Gleichung	5
2.3	Ansätze zur Lösung der Schrödinger-Gleichung	6
2.4	Korrelationsmethoden	10
2.5	Dichtefunktionaltheorie	14
2.6	Basissätze	23
2.7	Pseudopotentiale	26
2.8	Charakterisierung chemischer Reaktionen	28
2.9	Lösungsmittelmodelle	34
3	Bisheriger Kenntnisstand	37
3.1	Oxidative Bindungsspaltung	38
3.2	Das Osmium-System	39
3.3	Das Ruthenium-System	42
4	Problemstellung	51
5	Methoden und Hardware	53
5.1	Quantenchemische Methoden	53
5.2	Software	54
5.3	Hardware	54

6	Prüfung der Rechenmethode	56
7	Eigene Ergebnisse	58
7.1	Bildung des Metaldioxolans	59
7.2	Reaktionen des Metaldioxolans	69
7.3	Einfluss der Reaktionsprodukte auf die C-C-Bindungsspaltung	84
7.4	Weitere Reaktionsmöglichkeiten	92
7.5	Lösungsmittelleffekte	109
8	Zusammenfassung	112
9	Literaturverzeichnis	119

1 Einführung

Die vorliegende Arbeit wurde zwischen Januar 2000 und Januar 2003 am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Frenking angefertigt.

Das Projekt „Dissertation“ begann ursprünglich mit zwei Themen, die sich unter der Überschrift „Übergangsmetallkatalysierte Oxidationsreaktionen“ zusammenfassen lassen. Aus dem einen ist die vorliegende Arbeit entstanden. Das andere hatte den speziellen Titel „Palladium- und Platinkatalysierte Epoxidierungsreaktionen“ und sollte den Studien von Herrn Dr. Dirk Deubel von Epoxidierungsreaktionen an Peroxo-Molybdänphosphorkomplexen folgen. Leider ergaben sich schon in der Anfangsphase des Projekts, vielleicht auch aufgrund meiner Unerfahrenheit mit den quantenchemischen Methoden, erhebliche Schwierigkeiten bei der Suche nach den Übergangszuständen der Reaktion. Zusätzlich kamen Zweifel auf, ob aus den ausgewählten Palladium- und Platinkomplexen tatsächlich gute Katalysatoren für Epoxidierungsreaktionen zu machen waren. Daher habe ich das Projekt nach einiger Zeit verworfen und die Zeit einem anderen Projekt gewidmet, das mir sehr viel Freude bereitet hat. Es war die Untersuchung von π -heterozyklischen Übergangsmetallkomplexen, besonders des Eisenbis-pentazols, einem rein anorganischen Analogon zu Ferrocen. In enger Zusammenarbeit mit Herrn Matthias Lein und zahlreichen anderen Arbeitskreismitgliedern entstand daraus eine Zeit höchst motivierender und spannender Forschung mit einer Reihe von Publikationen. Der Höhepunkt war sicherlich die Meldung, dass das Molekül von Januar bis Juni 2002 das Titelblatt des „Journal of Computational Chemistry“ zieren werde. Die Ergebnisse dieses Projekts, wie auch einiger weiterer kleiner Untersuchungen, finden sich nicht in dieser Arbeit wieder. Der Grund dessen liegt an der engen Zusammenarbeit, die Matthias Lein und ich während der Forschungen gepflegt haben. Unsere Anteile an den Ergebnissen

sind untrennbar miteinander verbunden und eine Zuordnung der Leistungen, wie sie im Rahmen einer Dissertation vorgeschrieben sind, ließe sich nur schwer verwirklichen.

Parallel entstand an meinem eigentlichen Dissertationsthema eine Fülle von interessanten Ergebnissen, so dass es mir nicht schwer fiel, die vorliegende Arbeit darüber zu verfassen. Die Entstehung dieser Arbeit wäre allerdings ohne die tatkräftige Mithilfe vieler Personen nicht möglich gewesen. An vorderster Stelle möchte ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Frenking für die interessante, herausfordernde Themenstellung, seine wissenschaftliche Anleitung und die ständige Gesprächsbereitschaft danken. Besonders die entspannte und selbstverantwortliche Atmosphäre bei der Gestaltung von Forschung und Arbeitszeit empfand ich als sehr motivierend. Weiterhin möchte ich mich bei den Mitgliedern der Arbeitsgruppe für die freundliche Arbeitsatmosphäre bedanken. Besonders erwähnen möchte ich Herrn Dr. Nikolaus Fröhlich, der beim Aufbau des Clusters „Hückel“ ganz hervorragende Arbeit geleistet hat und auch sonst stets für Fragen zur Verfügung stand. Meinen Bürokollegen Dr. Michael Hartmann, Matthias Lein, Fabienne Bessac, Christoph Loschen und Stefan Erhardt danke ich für viele angeregte Diskussionen über Themen innerhalb und außerhalb der Computerchemie.

Für die Gewährung der finanziellen Mittel bedanke ich mich beim Sonderforschungsbereich 260 „Metallorganische Chemie“ der DFG und dem Fachbereich Chemie der Universität Marburg.

Besonderer Dank gebührt meiner Lebensgefährtin Julia Wennerhold für ihre liebevolle Unterstützung, das Verständnis für meine nachtaktive Forschung und ihre immerwährende Aufmunterung und Motivation.

Marburg, 04.01.2003

Jan Frunzke

2 Theorie, Methoden und Basissätze

In der Chemie bedient man sich anschaulicher Erklärungen und vereinfachter Modelle, welche eine Interpretation der beobachteten Phänomene ermöglichen. Es ist eine Stärke dieses Ansatzes, komplexe Zusammenhänge klar zu gliedern und ein weites Gebiet überschaubar zu machen. Ein gut gewähltes Modell ist nicht wie eine Einwegverpackung nur auf das konkrete Problem anwendbar, für das es erdacht wurde. Es ist vielmehr für eine ganze Reihe ähnlicher Fragestellungen gleichsam gültig und so einprägsam, dass es die gesamte Denkweise und Sprache einer wissenschaftlichen Disziplin durchdringt. Als Beispiele seien hier nur das Bohr'sche Atommodell und die Darstellung von Elektronen nach Lewis genannt.

Es bleibt aber die Aufgabe des Naturwissenschaftlers, aus der Vielzahl der zur Verfügung stehenden Modelle – in der Quantenchemie sind es die mathematischen Methoden – das für das aktuelle Problem jeweils beste heranzuziehen. Dazu gehört nicht nur der Überblick über Arten und Aussagen der verschiedenen Methoden; vielmehr gehört dazu das Wissen um Stärken und ganz besonders ihre Schwächen und Limitierungen. Aufgrund der gemachten Näherungen und Vereinfachungen kann ein Modell oder eine Methode die Realität nicht exakt wiedergeben. Damit bleiben auch einige Eigenschaften und Phänomene eines Systems innerhalb eines gewählten Modells nicht erklärbar. Gerade in der wissenschaftlichen Forschung, die sich immer am Rande des beschreibbaren und begreifbaren (manchmal auch darüber hinaus) bewegt, ist es unabdingbar, dass sich der Naturwissenschaftler jederzeit die Frage stellt, ob sein gewähltes Modell für das aktuelle Problem noch haltbar ist, ob es erweitert werden muss oder ob eine ganz und gar andere Herangehensweise vonnöten ist.

Dieser Abschnitt liefert einen Überblick über die in dieser Arbeit angewandten Methoden. Es wird kurz gezeigt, wo die Möglichkeiten bzw. Limitierungen der jeweiligen Methode liegen, sowie Vergleiche mit ähnlichen Methoden angestellt. Dem quantenchemisch bewanderten Leser soll dadurch der nötige Hintergrund zum Verständnis der folgenden Gedanken und Ergebnisse vermittelt werden. Da nicht auf alles im Detail eingegangen werden kann, wird auf einschlägige Lehrbücher der Theoretischen Chemie¹ verwiesen.

2.1 Die Wellenfunktion

Anstelle der Trajektorie eines Teilchens in der klassischen Mechanik tritt in der Quantenmechanik die Wellenfunktion, welche die Eigenschaften der klassischen Wellen- und Teilchenmodelle beschreibt und somit vereint. Chemisch relevant ist dabei die Beschreibung aller Formen von Materie, besonders Moleküle, Atome, Elektronen und ihrer Wechselwirkungen.

Die Wellenfunktion $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n, t)$ beschreibt den Zustand eines Systems abhängig von den Koordinaten der n einzelnen Teilchen im Raum und der Zeit t vollständig. Ihre Kenntnis ist gleichbedeutend mit der Beantwortung aller Fragen, die an dieses System gestellt werden können. Da die meisten Vorgänge in chemischen Systemen anhand ihres Zustandes an stationären Punkten ausreichend charakterisiert werden können, genügt es oft, die Wellenfunktion in ihrer zeitunabhängigen Form $\psi(r_1, r_2, \dots, r_n)$ zu kennen.

Die Wellenfunktion selbst hat dabei die Form einer Wahrscheinlichkeitsamplitude und keinerlei physikalische Bedeutung. Ihr Betragsquadrat jedoch kann nach Max Born als Wahrscheinlichkeitsdichte interpretiert werden. Benutzt man normalisierte Wellenfunktionen, so ist die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen im Raum $d\tau$ zu finden, gleich $|\psi(r)|^2 d\tau$. Dies impliziert gleichzeitig, dass die Wellenfunktion im Unendlichen gegen Null strebt.

2.2 Die Schrödinger-Gleichung

Im Jahre 1926 schlug Erwin Schrödinger eine Gleichung vor, mit der man die Wellenfunktion eines beliebigen Systems berechnen kann²:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1)$$

In dieser Eigenwertgleichung ist die Wellenfunktion eine Eigenfunktion des Hamilton-Operators und die Gesamtenergie des beschriebenen stationären Zustandes ihr zugehöriger Eigenwert. Der Hamilton-Operator hängt in seiner nichtrelativistischen, molekularen Form von den Koordinaten der Kerne und aller Elektronen ab:

$$\begin{aligned} \hat{H}(R_K, r_i) = & -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_K \frac{1}{M_K} \nabla_K^2 + \sum_{ij} \frac{1}{|r_i - r_j|} \\ & + \sum_{KL} \frac{Z_K Z_L}{|R_K - R_L|} - \sum_i \sum_K \frac{Z_K}{|r_i - R_K|} \end{aligned} \quad (2)$$

Die einzelnen Teilchen werden dabei als Punktmassen und Punktladungen betrachtet. R_K und r_i sind die Koordinaten der Kerne bzw. Elektronen, M_K und Z_K Massen und Ladungen der Kerne. Die ersten beiden Summanden in Gleichung (2) beschreiben die kinetischen Energien der Elektronen und Kerne, die nächsten beiden Terme die Elektronen-Elektronen- und Kern-Kern-Abstoßung, während der letzte Term die Kern-Elektronen-Anziehung beschreibt.

Die Schrödingergleichung lässt sich nur für das Wasserstoffatom und analoge Systeme analytisch lösen. Für Moleküle mit mehr als zwei Teilchen müssen Näherungen eingeführt werden. Eine der fundamentalsten Näherungen ist die Born-Oppenheimer-Separation³. Sie gründet sich auf den großen Massenunterschied zwischen Kernen und Elektronen. Aufgrund dieses Unterschiedes reagieren die Elektronen fast sofort auf eine Änderung der Kernkoordinaten. Daher ist es nicht mehr nötig, die Schrödingergleichung für alle Teilchen gleichzeitig zu lösen. Stattdessen betrachtet man die Kerne als fixiert und löst die Schrödingergleichung im resultierenden Potential. Mehrere Rechnungen mit verschiedenen Kernanordnungen ergeben dann die Potentialhyperfläche eines Moleküls. Für Grundzustände von Molekülen funktioniert die Born-Oppenheimer-Näherung sehr gut, während sie bei

angeregten Zuständen manchmal versagt. Hier können mehrere Lösungen der Schrödingergleichung energetisch nahe beieinander liegen und kleine Änderungen der Kernkoordinaten bereits einen anderen elektronischen Zustand ergeben.

2.3 Ansätze zur Lösung der Schrödinger-Gleichung

Auch nach der Separation von Kern- und Elektronenbewegung lassen sich nur Systeme mit maximal einem Elektron exakt behandeln. Für größere Moleküle sind Verfahren nötig, welche die exakte Wellenfunktion möglichst gut annähern.

Die Lösungen der Eielektronenwellenfunktion, die Orbitale, haben nicht nur Einzug in das Denken und Weltbild jedes Chemikers gehalten. Ihre Anschaulichkeit und Nützlichkeit bei der Interpretation und Erklärung chemischer Ergebnisse sind unbestritten. Sie sind darüber hinaus Grundlage zum Aufbau von Mehrelektronensystemen. Dadurch vernachlässigt man allerdings die Kopplung der Elektronen. Diese Näherung nimmt man in Kauf und erhält im Gegenzug ein Modell, das Systeme mit vielen Elektronen berechenbar macht. Die meisten quantenchemischen Verfahren beruhen auf dieser Näherung. In den meisten Fällen muss allerdings die fehlende Kopplung durch Korrelationsverfahren nachträglich korrigiert werden.

In diesem Abschnitt werden nur diejenigen Verfahren behandelt, die in der vorliegenden Arbeit benutzt wurden oder in unmittelbarem Zusammenhang stehen.

2.3.1 Das Variationsprinzip

Da die exakte Wellenfunktion a priori unbekannt ist, benötigt man ein Maß, das entscheidet, welche zweier Probefunktionen der exakten Lösung näher kommt. Ein solches liefert das Variationstheorem. Zunächst definiert man sich das Rayleigh Verhältnis ϵ als den Erwartungswert einer Probefunktion:

$$\varepsilon = \frac{\int \psi_v^* \hat{H} \psi_v d\tau}{\int \psi_v^* \psi_v d\tau} \quad (3)$$

Das Variationstheorem nach Ritz besagt nun, dass für eine beliebige normierte Funktion ψ' , welche die Randbedingungen des Systems erfüllt, gilt:

$$\varepsilon \geq E \quad (4)$$

Wobei die Gleichheit nur für die exakte Grundzustandsfunktion erfüllt ist. Damit liefert jede Probefunktion eine obere Schranke für die Grundzustandsenergie des Systems. Die bestmögliche Probefunktion erhält man dann durch Minimierung der Gesamtenergie. Alle Verfahren, die auf diesem System zur Optimierung einer Probefunktion beruhen, heißen variationell.

Für quantenchemische Rechenmethoden ist die Einteilung in variationelle und nicht variationelle Verfahren eines der wichtigsten Kriterien ihrer Beurteilung. Lässt sich bei einem variationellen Verfahren die Gesamtenergie des beschriebenen Systems weiter minimieren, so ist eine Verbesserung erzielt. Bei einem nicht variationellen Verfahren ist diese Gewissheit nicht gegeben. Ebenso wahrscheinlich kann die wahre Grundzustandsenergie bereits unterschritten sein.

Das zweite wichtige Kriterium bei der Einteilung quantenchemischer Verfahren ist die Größenkonsistenz. Ein größenkonsistentes Verfahren berechnet die Gesamtenergie eines Systems aus zwei nicht wechselwirkenden Fragmenten gleich der Gesamtenergie, die sich aus der Summe zweier einzelner Rechnungen dieser Fragmente ergibt. Nicht größenkonsistente Methoden finden wegen ihrer gravierenden Nachteile kaum Anwendung bei der Berechnung von Grundzustandsenergien.

2.3.2 Das Hartree-Fock-Verfahren

Das Hartree-Fock-Verfahren (HF)^{4,5} beruht auf der Annahme unabhängiger Teilchen. Wie am Anfang des Kapitels 2.3 beschrieben, wird hier die Korrelation der Elektronen vernachlässigt. Dies macht die Methode zwar bestechend einfach, ist aber zugleich die größte Schwäche des Ansatzes.

Man setzt die Gesamtwellenfunktion als Produkt aus n Einelektronenwellenfunktionen zusammen. Dieser Ansatz stammt von Hartree und wird als Hartree-Produkt⁶ bezeichnet. Dies ermöglicht die Aufspaltung des Hamiltonoperators in eine Summe aus Einelektronenoperatoren:

$$\hat{H}_0 = \sum_i \hat{h}_i \quad (5)$$

Hier zeigt sich die Näherung in diesem Verfahren: Die Coulomb-Abstoßung der Elektronen führt zu Zweielektronentermen im Hamilton-Operator, die in diesem Ansatz vernachlässigt werden.

Somit ist die Wellenfunktion $\psi_a^0(i)$ eine Lösung der Gleichung

$$\hat{h}_i \psi_a^0(i) = E_a^0 \psi_a^0(i) \quad (6)$$

wobei E_a^0 die Energie eines Elektrons im Orbital a im Modell nicht wechselwirkender Elektronen ist. Elektronen lassen sich jedoch nicht nur durch ihren Ort, sondern auch durch ihren Spin charakterisieren. Diesem Umstand trägt man durch Konstruktion von Spinorbitalen ϕ_i Rechnung. Dazu multipliziert man die Ortsfunktion $\psi(r)$ mit einer Spinfunktion $\sigma(\omega)$, wobei die Spinfunktion nur zwei Werte annehmen kann und damit α - bzw. β -Spinorbitale liefert.

Das Pauli-Prinzip besagt, dass die Gesamtwellenfunktion unter Berücksichtigung des Spins antisymmetrisch bezüglich der Vertauschung zweier beliebiger Fermionen und symmetrisch bezüglich der Vertauschung zweier beliebiger Bosonen sein muss. Für Elektronen als Fermionen bedeutet dies, dass die Wellenfunktion bei Vertauschung zweier Elektronen ihr Vorzeichen wechseln muss. Als direkte Konsequenz ergibt sich daraus das Pauli-Ausschluss-Prinzip: Keine zwei Elektronen können den gleichen Quantenzustand einnehmen.

Beim Ansatz der Probefunktion müssen diese Bedingungen erfüllt werden. Als besonders einfache Möglichkeit zur Einhaltung des Pauli-Prinzips bietet sich die Anordnung der Einelektronenspinorbitale in einer Determinante an. Die Elektronen werden dabei durch die einzelnen Spalten der Determinante beschrieben. Vertauscht man zwei Spalten einer Determinante, wechselt das Vorzeichen; sind zwei Spalten gleich, ist der Wert der Determinante null.

Als Probefunktion setzt man demnach beim Hartree-Fock Verfahren eine Slaterdeterminante⁷ an:

$$\Psi^0 = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_a(1) & \varphi_a(2) & \cdots & \varphi_a(n) \\ \varphi_b(1) & \varphi_b(2) & \cdots & \varphi_b(n) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \varphi_z(1) & \varphi_z(2) & \cdots & \varphi_z(n) \end{vmatrix} \quad (7)$$

Durch Variation der Spinorbitale minimiert man den Energieausdruck nach Gleichung (3), wodurch man nach Diagonalisierung der Matrix der Lagrange-Multiplikatoren die Eielektronen-Fock-Gleichung erhält:

$$\hat{f}_i \varphi_a(i) = \varepsilon_a \varphi_a(i) \quad (8)$$

Dabei ist \hat{f}_i der Eielektronen-Fock-Operator:

$$\hat{f}_i = \hat{h}_i + \sum_u \{ \hat{J}_u(i) - \hat{K}_u(i) \} \quad (9)$$

Hierbei wird über alle u Spinorbitale summiert. Der Coulomb-Operator und der Austausch-Operator wird durch J_u bzw. K_u repräsentiert. Der Coulomb-Operator beschreibt die Coulomb-Wechselwirkungen der Elektronen; der Austausch-Operator die Energie durch Spinkorrelation. Die Summe repräsentiert die gemittelte potentielle Energie des Elektrons i in Wechselwirkung mit den $n-1$ resultierenden Elektronen. Für jedes Spinorbital muss Gleichung (8) gelöst werden, was voraussetzt, dass alle $n-1$ restlichen Spinorbitale bereits bekannt sind. Dieses Problem wird iterativ mit Hilfe des „Self Consistent Field“ (SCF) Verfahrens gelöst (s.u.).

Da der dem Fock-Operator zugrundeliegende Hilbertraum prinzipiell von unendlicher Dimension ist, erhält man theoretisch eine unendliche Anzahl von Spinorbitalen φ_u . Aus praktischen Gründen begnügt man sich mit einer endlichen Anzahl von m Spinorbitalen, mit $m \geq n$, die man der Reihe ihrer Energie nach anordnet. Die n energetisch niedrigsten Orbitale nennt man besetzte Orbitale, die restlichen $m-n$ werden als virtuelle Orbitale bezeichnet.

In der Praxis werden nicht die Spinorbitale selbst variiert, sondern als Linearkombination einer endlichen Basis nicht veränderbarer Eielektronenfunktionen χ_u , den Atomorbitalen, mit linearen Variationsparametern c_{ui} angesetzt. In der Literatur⁸ ist das Verfahren als LCAO-Ansatz („Linear Combination of Atomic Orbitals“) beschrieben:

$$\varphi_i = \sum_u c_{ui} \chi_u \quad (10)$$

Da bei diesem Ansatz nur eine endliche Anzahl von Basisfunktionen verwendet werden kann, wird durch die LCAO-Methode eine weitere Näherung eingeführt, welche den Hartree-Fock-LCAO-Ansatz immer von der Qualität der verwendeten Basis abhängig macht.

Durch Einsetzen in Gleichung (3) und Differenzieren nach den Koeffizienten c_{ui} erhält man die Säkulargleichungen:

$$\sum_{v=1}^n (F_{uv} - S_{uv} \varepsilon_i) c_{vi} = 0 \quad (11)$$

Dabei sind F_{uv} die Elemente der Fock-Matrix \mathbf{F} und S_{uv} die Elemente der Überlappungsmatrix \mathbf{S} . Dieses Gleichungssystem lässt sich mit Hilfe von Diagonalisierungsalgorithmen effizient lösen. Die Matrixelemente F_{uv} hängen dabei von den gesuchten LCAO-Koeffizienten c_{ui} ab, so dass das Problem mit Hilfe der SCF-Prozedur iterativ gelöst werden muss. Man geht dazu von geeigneten Koeffizientenvektoren aus, die man durch eine semiempirische Startrechnung⁹ oder eine Extended-Hückel-Rechnung¹⁰ erhält.

Das Hartree-Fock-Verfahren ist die grundlegendste der quantenchemischen Rechenmethoden. Auch wenn die Ergebnisse nicht mehr dem heutigen Standard entsprechen, ist das Verfahren sehr schnell und robust. Durch den Ansatz der Wellenfunktion als Slaterdeterminante wird die Korrelation nur zwischen Elektronen gleichen Spins erfasst (Austausch- oder Fermi-Korrelation). Unberücksichtigt bleibt die Coulomb-Korrelation, die zwischen Elektronen beliebiger Spins auftritt. Sie kann z.B. durch Störungstheorie oder CI-Rechnungen erfasst werden. Der Unterschied zwischen der im Rahmen des Hartree-Fock-Ansatzes bestmöglichen Energie im Limit eines unendlichen Basissatzes und der exakten nichtrelativistischen Energie eines n -Elektronensystems bezeichnet man als Korrelationsenergie¹¹.

2.4 Korrelationsmethoden

Die Hartree-Fock-Wellenfunktion ist bei gegebenem Basissatz die bestmögliche Wellenfunktion, die durch eine Slaterdeterminante beschrieben

wird. Austauschwechselwirkung wird vollständig erfasst, lediglich die Korrelationswechselwirkung lässt sich innerhalb des Hartree-Fock-Ansatzes nicht beschreiben. Es gibt mehrere Ansätze, diese Korrelationswechselwirkung zu berechnen.

2.4.1 Configuration Interaction

Für die verbesserte Berücksichtigung der Korrelationsenergie können mehrere Slaterdeterminanten zur Beschreibung der Wellenfunktion eingesetzt werden. Die Slaterdeterminanten werden durch sukzessive Ersetzung der besetzten Orbitale der Hartree-Fock-Wellenfunktion durch virtuelle Orbitale generiert. So werden angeregte Zustände erhalten, die mit dem Grundzustand mischen. Dabei können mehrere Anregungsgrade berücksichtigt und die Expansionskoeffizienten a_i im Variationsverfahren bestimmt werden.

$$\Psi = a_0 \varphi_{HF} + \sum_i a_i^r \varphi_i + \sum_{i,j} a_{ij}^{rs} \varphi_j + \dots \quad (12)$$

Werden sämtliche Anregungen berücksichtigt, so erhält man für den gegebenen Basissatz die volle Korrelationsenergie. Die Methode wird „Full Configuration Interaction“ (FCI) genannt. Da die Anzahl der zu berechnenden Slaterdeterminanten fakultativ ansteigt, sind FCI Rechnungen nur mit kleinen Molekülen und relativ wenigen Basisfunktionen möglich.

Der Abbruch der Reihe nach wenigen Anregungsgraden ist zwar grundsätzlich möglich, so entstehen die Methoden CI „singles doubles“ (CISD) und CI „singles doubles triples“ (CISDT), jedoch sind auch diese noch sehr aufwändig. Der gravierendste Nachteil bei der Beschränkung der Anregungen ist jedoch, dass die Methode ihre Größenkonsistenz, wie in Kapitel 2.3.1 beschrieben, verliert. Aufgrund des immensen Aufwandes für FCI Rechnungen und der fehlenden Größenkonsistenz der begrenzten Methoden, wird CI nur als Referenzmethode für die volle Korrelationsenergie, das FCI-Limit, verwendet.

2.4.2 Møller-Plesset-Störungstheorie

Die Møller-Plesset-Störungstheorie¹² ist eine Methode, welche die Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie⁸ auf die Korrelationsenergie anwendet.

Sie ist das vom Rechenaufwand her billigste Verfahren zur Berechnung der Korrelationsenergie und sicherlich die am meisten angewendete post-Hartree-Fock-Methode.

In der Störungstheorie wird der Hamilton-Operator als Summe eines Referenzoperators \hat{H}^0 und eines Störoperators \hat{H}' angesetzt:

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}' \quad (13)$$

Damit ist die Schrödinger-Gleichung gegeben durch:

$$\hat{H}\varphi = (\hat{H}^0 + \hat{H}')\varphi = \varepsilon\varphi \quad (14)$$

wobei die Eigenwerte und Eigenfunktionen des Referenzoperators \hat{H}^0 als bekannt vorausgesetzt sind. Bei kleiner Störung durch \hat{H}' sind sie eine gute Näherung für diejenigen von \hat{H} . Die exakten Eigenwerte ε und Eigenfunktionen φ werden als Reihenentwicklung angesetzt:

$$\varepsilon = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots \quad (15)$$

$$\varphi = \psi^{(0)} + \lambda \psi^{(1)} + \lambda^2 \psi^{(2)} + \dots \quad (16)$$

Als ungestörter Hamilton-Operator \hat{H}^0 wird die Summe der Eielektronen-Fock-Operatoren angesetzt:

$$\hat{H}^0 = \sum_{i=1}^n \hat{F}(i) \quad (17)$$

Damit ergeben sich als Eigenfunktionen des ungestörten Hamilton-Operators alle möglichen Slaterdeterminanten, die aus Spinorbitalen, welche man als Lösungen der Fock-Gleichung erhält, aufgebaut werden können. Die zugehörigen Energieeigenwerte nullter Ordnung sind die Summen der Orbitalenergien der die jeweilige Slaterdeterminante aufbauenden Orbitale. Der Störoperator ist dann die Differenz der Elektronenwechselwirkungs-Operatoren im n-Elektronen Fall und in der Hartree-Fock-Näherung:

$$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}^0 = \sum_{j=1}^n \sum_{i>j}^n \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^n V^{HF} \quad (18)$$

Mit diesem Ansatz erhält man die Hartree-Fock-Energie als Störungsenergie 1. Ordnung. Die erste Korrektur zur Hartree-Fock-Energie erfolgt mit der Störenergie 2. Ordnung und wird als MP2-Energie bezeichnet.

Das Møller-Plesset-Verfahren ist eine größenkonsistente Methode, das heißt, es eignet sich zur Berechnung von Bindungsdissoziationsenergien und Reaktionswegen. Allerdings lassen sich die Møller-Plesset-Gleichungen nicht auf ein Eigenwertproblem zurückführen und unterliegen damit nicht dem Variationsprinzip. Daher kann die tatsächliche Grundzustandsenergie eines Systems unterschritten werden. Weiterhin ist nicht klar, ob die Reihe der Störungsterme zu einem bestimmten Wert konvergiert^{13,14,15}.

2.4.3 Coupled-Cluster-Theorie

Im Prinzip kann eine beliebig hohe Genauigkeit der Berechnung der Korrelationsenergie erreicht werden, indem entweder im CI-Ansatz immer mehr Anregungen oder in der MP-Störungstheorie immer höhere Ordnungen des Störoperators berücksichtigt werden. Leider ist dies in der Praxis nicht realisierbar, denn der Rechenaufwand steigt exponentiell an.

Die Coupled-Cluster-Methode macht sich zunutze, dass die Elektron-Elektron Wechselwirkungen paarweisen Charakter haben. Das bedeutet, man kann einen großen Teil der höheren, geradzahligten Anregungen durch die Koeffizienten der Doppelanregungen ausdrücken. Damit berücksichtigt man näherungsweise den Beitrag hochangeregter Determinanten schon bei der Berechnung der Doppelanregungen im Coupled-Cluster-Verfahren „Coupled Cluster Doubles“ (CCD). Nimmt man die einfach angeregte Determinante hinzu, so erhält man die „Coupled Cluster Singles Doubles“ (CCSD) Näherung und berücksichtigt indirekt auch höhere ungeradzahlige Anregungen.

Allgemein erhält man die Wellenfunktion durch einen Exponentialausdruck, der auf die ungestörte Hartree-Fock-Determinante einwirkt¹⁶:

$$\psi^{CC} = e^{\hat{T}} \psi^{HF} = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{\hat{T}^i}{i!} \psi^{HF} \quad (19)$$

Dabei ist \hat{T} der Cluster-Operator, der als Summe der verschiedenen Anregungs-Operatoren angesetzt wird:

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_n = \sum_{i=1}^n \hat{T}_i \quad (20)$$

Die explizite Berücksichtigung der Anregungsoperatoren erster, zweiter und dritter Ordnung (CCSDT) erfasst im Allgemeinen bereits über 99% der Korrelationsenergie. Für die meisten Anwendungen ist jedoch auch diese Methode noch zu aufwändig. Es existieren aber einige Näherungsverfahren, die den Beitrag der triples Anregungen abschätzen. Die populärste Methode ist das CCSD(T) Verfahren, welches die triples Anregungen durch einen störungstheoretischen Ansatz nähert¹⁷. Die so berechneten Werte zeigen bei Testrechnungen die geringste Abweichung von den CCSDT Ergebnissen.

Der Vorteil von Coupled-Cluster gegenüber der Møller-Plesset-Störungstheorie liegt in der Anwendbarkeit auf Übergangsmetalle, ein Feld in dem MPn Verfahren, besonders für Komplexe der ersten Übergangsmetallreihe und teilgefüllter Schale, versagen. Coupled-Cluster-Methoden sind größenkonsistent, jedoch nicht variationell. Aufgrund der Zuverlässigkeit der Coupled-Cluster-Methoden, die nur bei Systemen mit starkem Multireferenzcharakter versagen, hat sich das CCSD(T) Verfahren inzwischen zum Referenzverfahren für zuverlässige Ergebnisse entwickelt.

2.5 Dichtefunktionaltheorie

In der *ab initio* Theorie ist die Wellenfunktion von zentraler Bedeutung. Aus ihr wird mit Hilfe geeigneter Operatoren jede interessierende Messgröße, besonders die Gesamtenergie mit dem Hamilton-Operator, erhalten. Dieses Verfahren hat mit einigen natürlichen Schwierigkeiten zu kämpfen. Wie in Kapitel 2.3 beschrieben, ist die Wellenfunktion von Mehrteilchensystemen nur unter Einführung mehrerer Näherungen zu erhalten. Auch kann sie nicht analytisch bestimmt werden, sie muss vielmehr im Limit eines endlichen Basissatzes iterativ bis zur Konsistenz verbessert werden. Genauer betrachtet ist eine Wellenfunktion auch ein unhandliches Gebilde: Nicht nur ohne physikalische Bedeutung, hängt sie bei n Elektronen von $3n$ räumlichen und n Spinkoordinaten ab. Der Hamilton-Operator berücksichtigt maximal die räumlichen Wechselwirkungen zweier Elektronen – zur Berechnung der Gesamtenergie sind also sechs Koordinaten ausreichend. Dementsprechend liegt der Gedanke nahe, chemische Systeme durch eine Funktion zu

beschreiben, die von weniger Koordinaten abhängt, physikalisch interpretierbar ist und eventuell sogar noch mit weniger Näherungen effizient zu erhalten ist.

2.5.1 Die Hohenberg-Kohn-Theoreme

Eine Funktion, die sich in diesem Zusammenhang geradezu aufdrängt, ist die Elektronendichte¹⁸. Alle chemischen Prozesse basieren auf der Veränderung der elektronischen Struktur innerhalb eines Moleküls. Dementsprechend sollten sich bei bekannter Elektronendichteverteilung auch alle chemisch relevanten Informationen aus dieser Größe ableiten lassen.

Genau dies besagt das erste Theorem von Hohenberg und Kohn¹⁹:

Die Elektronendichte bestimmt bis auf eine additive Konstante eindeutig das externe Potential und damit alle Moleküleigenschaften als Erwartungswerte entsprechender Operatoren.

Das bedeutet, es besteht eine direkte Beziehung zwischen der Elektronendichte $\rho(r)$, dem lokalen externen Potential $v(r)$ und der Wellenfunktion Ψ^0 :

$$\rho(r) \leftrightarrow v(r) \leftrightarrow \Psi^0 \quad (21)$$

Dies gilt für nicht entartete Grundzustände Ψ^0 in einem lokalen externen Potential $v(r)$. Es bedeutet, dass die Gesamtwellenfunktion gleich der Wellenfunktion ist, die sich aus der Elektronendichte ergibt:

$$\Psi^0 = \Psi^0[v] = \Psi^0[\rho] \quad (22)$$

Daher sind sämtliche Eigenschaften funktional von der Elektronendichte abhängig:

$$\hat{\Omega}[\rho] = \langle \Psi^0[\rho] | \hat{\Omega} | \Psi^0[\rho] \rangle \quad (23)$$

Damit ist zwar der Grundstein für Dichtefunktionalrechnungen gelegt, das Theorem sagt jedoch nichts darüber aus, wie die Energie aus der Elektronendichte zu erhalten ist.

Das zweite Theorem von Hohenberg und Kohn besagt:

Es existiert ein Dichtefunktional für die Energie, welches für die exakte Dichte, die zum externen Potential $v(r)$ gehört, ein Minimum annimmt.

Das heißt: Dichtefunktionalrechnungen sind variationell. Man kann also durch Variation der Elektronendichte die Energie minimieren. Die Grundzustandsenergie eines Mehrelektronensystems kann damit als Minimum des Energiefunktionals $E[\rho]$ mit der Nebenbedingung $\int \rho(r) d\mathbf{r} = n$ erhalten werden.

Das Funktional $E[\rho]$ für die elektronische Energie setzt sich wie folgt zusammen:

$$E[\rho(r)] = T_e + E_{ke} + E_{ee} + E_C + E_X \quad (24)$$

Wobei T_e die kinetische Energie der Elektronen, E_{ke} die Kern-Elektronen Anziehung, E_{ee} die Elektron-Elektron Abstoßung, E_x die Austauschenergie und E_C die Korrelationsenergie, wie in Kapitel 2.3.2 als Differenz aus der exakten Energie und der Hartree-Fock Energie definiert, darstellt. Oftmals werden auch die beiden letzten Terme zu E_{XC} , dem Austausch-Korrelationsterm zusammengezogen.

Die Kern-Elektron Anziehung und die Elektron-Elektron-Abstoßung lassen sich ganz einfach durch die klassischen Coulomb-Funktionale beschreiben:

$$E_{ke} = \sum_{K=1}^N \int \frac{-Z_K \rho(r)}{|r - R_K|} d\mathbf{r} \quad (25)$$

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1) \rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (26)$$

2.5.2 Der Kohn-Sham-Formalismus

Etwa ein Jahr lang machte die Berechnung der kinetischen Energie T_e sehr große Probleme, bis Kohn und Sham²⁰ 1965 ein Referenzsystem aus nicht wechselwirkenden Teilchen einführten. In diesem Referenzsystem werden die Elektronen in einem Satz von Einelektronenfunktionen, vergleichbar den Orbitalen des Hartree-Fock-Ansatzes, beschrieben. Damit kann die kinetische Energie zum größten Teil mit guter Genauigkeit berechnet werden. Der

Fehlbetrag wird zusammen mit den nichtklassischen Beiträgen der Elektron-Elektron-Abstoßung der Austausch-Korrelationsenergie zugeschlagen, was diese zu einer Art Abstellkammer („We’ll care for that later“ - Methode) der Dichtefunktionaltheorie macht. Damit nimmt die kinetische Energie folgende Form an:

$$T_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (27)$$

Nun kann die Gesamtenergie aus Gleichung (24) minimiert werden. Dadurch werden die Kohn-Sham-Gleichungen erhalten:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_e \right) \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (28)$$

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n \sum_{spin} |\varphi_i(r, s)|^2 \quad (29)$$

$$v_e(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + v_{xc}(r) \quad (30)$$

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (31)$$

Das effektive Potential $v_e(r)$ setzt sich aus dem externen $v(r)$, dem Coulomb- und dem Austausch-Korrelationsfunktional $v_{xc}(r)$ zusammen. Die Gleichung (28) liefert die Kohn-Sham-Orbitalenergien ε_i .

Die Kohn-Sham-Gleichungen werden wie beim Hartree-Fock-Verfahren mit Hilfe des LCAO-Ansatzes für die Kohn-Sham-Orbitale gelöst. Wie die Praxis zeigt²¹, haben Kohn-Sham-Orbitale eine ähnliche Form wie die Hartree-Fock-Orbitale und sind diesen in vielen Fällen überlegen, besitzen im Gegensatz zu letzteren jedoch keinerlei physikalische Bedeutung.

Auch wenn das Austausch-Korrelationspotential $v_{xc}(r)$ alle unbekannten Beiträge beinhaltet und somit in der Ableitung der Kohn-Sham-Gleichungen keine Näherungen eingeführt wurden, verhilft die Aussage, Dichtefunktionaltheorie sei „im Prinzip exakt“ dem Formalismus so lange zu keinerlei Überlegenheit gegenüber anderen quantenmechanischen Methoden, wie die exakte Form des zugehörigen Funktionals unbekannt ist²².

2.5.3 Austausch und Korrelation

Das Austausch-Korrelationsfunktional lässt sich analytisch nicht herleiten. Es existieren aber eine Vielzahl von Näherungen, die sich in drei Kategorien einteilen lassen:

2.5.3.1 Lokale Potentiale

Noch bevor Dichtefunktionale ihre theoretische Grundlage hatten, publizierte Slater seine X_α Methode²³. Ausgehend von dem komplizierten nichtlokalen Ausdruck für den Hartree-Fock-Austausch ersetzte er diesen durch einen einfacheren, lokalen Term. Block²⁴ und Dirac²⁵ hatten für das Modell eines homogenen Elektronengases den Ausdruck

$$E_x(\rho) = -C_x \int \rho^{\frac{4}{3}}(r) dr \quad (32)$$

hergeleitet. Das homogene Elektronengas ist ein hypothetisches Modell, nach dem sich eine unendliche Anzahl von Elektronen in einem unendlichen Volumen mit einer gleichmäßigen und kontinuierlichen Verteilung positiver Ladung zur Erhaltung der Neutralität bewegen¹⁸. Dies ist natürlich eine sehr grobe Näherung, denn weder positive noch negative Ladungen sind in einem Molekül auch nur annähernd gleichmäßig verteilt. Der einzige Vorteil dieses Modells ist, dass Austausch- und Korrelationsfunktionale für das System mit sehr hoher Genauigkeit bekannt sind.

Der Ausdruck für die Austauschenergie lautet dann:

$$\varepsilon_x[\rho] = -C_x \rho^{\frac{1}{3}} \quad (33)$$

Slater erweiterte diesen Term um einen empirischen Faktor α und vernachlässigte dafür die Korrelationsenergie. Die Methode erreichte aber, außer in der Festkörperchemie, keine große Popularität.

Heutzutage wird fast ausschließlich die Lokale-Spindichte-Näherung (LSDA) von Vosko, Wilk und Nusair²⁶ (VWN) verwendet. Hier nimmt das Austausch-Korrelationsfunktional folgende Form an:

$$E_{xc} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)] dr \quad (34)$$

ε_{xc} stellt dabei die elektronische Austausch-Korrelationsenergie in einem homogenen Elektronengas dar. In dem allgemeinen Fall der lokalen Spindichte geht man von unterschiedlichen Dichten von α und β Spin aus. Die Summe aus der α und β Spindichte ergibt dabei die Gesamtdichte ρ .

Der Ausdruck für die Austausch-Korrelationsenergie lässt sich in zwei Schritten darstellen, durch einen Term für den Austausch und einen Term für die Korrelation, wie auch Gleichung (24) schon impliziert.

$$\varepsilon_{xc}[\rho] = \varepsilon_x[\rho] + \varepsilon_c[\rho] \quad (35)$$

Die Austausch-Energie wird dabei über den von Block und Dirac hergeleiteten Term (33) angesetzt. Im Gegensatz dazu lässt sich der Ausdruck für die Korrelationsenergie nicht so elegant herleiten. Sie wurde durch Monte-Carlo Rechnungen für eine Vielzahl verschiedener Elektronendichten bestimmt. Das Funktional von Vosko, Wilk und Nusair ist nun eine Interpolationsformel für einen akkuraten Fit an die Monte-Carlo-Rechnungen und abhängig vom Spinpolarisations-parameter ξ :

$$\xi = \frac{\rho_\alpha(r) - \rho_\beta(r)}{\rho(r)} \quad (36)$$

Für den closed-shell Fall in dem sich alle Spins aufheben ist $\xi = 0$, während für den Fall, dass alle Elektronen den gleichen Spin besitzen, ξ den Wert 1 annimmt:

$$\begin{aligned} \varepsilon_c^{VWN}(r_s, \xi) &= \varepsilon_s(r_s, 0) + \varepsilon_a(r_s) \left[\frac{f(\xi)}{f''(\xi)} \right] [1 - \xi^4] \\ &+ [\varepsilon_c(r_s, 1) - \varepsilon_c(r_s, 0)] f(\xi) \xi^4 \end{aligned} \quad (37)$$

$$f(\xi) = \frac{(1 + \xi)^{\frac{4}{3}} + (1 - \xi)^{\frac{4}{3}} - 2}{2(\sqrt[3]{2} - 1)} \quad (38)$$

Die Funktionale ε_c und ε_a hängen dabei von verschiedenen Parametern für die Spinpolarisation ab. Entsprechend Gleichung (37) haben Perdew and Wang²⁷ eine andere Form für die Funktionale ε_c und ε_a vorgeschlagen und für ihr Funktional PW91 benutzt.

Trotz der groben Näherung, die der LSDA zu Grunde liegt, liefert sie Ergebnisse, die qualitativ mit Hartree-Fock-Rechnungen vergleichbar sind. Dabei heben sich die Fehler von etwa -10% im Austausch und +100% in der Korrelationsenergie teilweise auf. Diese Fehlerkompensation, die sich durch die gesamte Dichtefunktionaltheorie zieht, führt zu generell guten Geometrien, aber unterschätzt Bindungsenergien.

2.5.3.2 Gradientenkorrigierte Verfahren

Gradientenkorrigierte Verfahren („Generalized Gradient Approximation“, GGA) enthalten neben der Dichte auch Terme, die von der ersten Ableitung $\nabla\rho$ abhängig sind. Diese Ansätze stellen eine deutliche Verbesserung der LSDA dar, besonders im Hinblick auf Bindungsenergien. Als Austauschfunktional wird oft auf das Funktional von Becke²⁸ (B88) zurückgegriffen, während für die Korrelation Funktionale von Perdew und Wang (PW86²⁹ und PW91³⁰) und Lee, Yang und Parr (LYP³¹) gebräuchlich sind.

Der erste Schritt, nicht nur die lokale Ladungsdichte, sondern auch ihre Ableitung als Maß für die Inhomogenität zu berücksichtigen, führt zur „Gradient Expansion Approximation“ (GEA). Formal kann man dabei die LSDA als ersten Term einer Taylorreihe ansehen, die man konsequent mit der ersten Ableitung fortführt³². Testrechnungen mit diesem „verbesserten“ theoretischen Modell zeigten Ergebnisse, die wesentlich schlechter sind als die der einfachen LSDA. Die Gründe hierfür liegen ursächlich im Verlust einiger physikalischer Eigenschaften, die das Austausch-Korrelations-Loch betreffen. Eine ausführliche Diskussion dieses Loch-Formalismus, der seit einigen Jahren in der Dichtefunktionaltheorie immer mehr an Bedeutung gewinnt, führt im Rahmen dieser Arbeit zu weit, kann aber exzellent in der Literatur³² nachgelesen werden.

Die gewaltsame Beschränkung der Funktionen auf physikalisch sinnvolle Werte führt zur GGA, die in der Tat gegenüber der LDA durchgängig eine Verbesserung darstellt. Vielfach wird im Zusammenhang mit der GGA in der Literatur der Begriff nicht-lokal verwendet, obwohl immer noch nur die Dichte an einem ausgewählten Punkt im Raum betrachtet wird und nicht über einen ganzen Bereich wie im Hartree-Fock-Austausch.

Viele der gradientenkorrigierten Funktionale erfüllen physikalisch sinnvolle Bedingungen nur teilweise oder auch gar nicht und ergeben daher für spezielle Einelektronen-Modellsysteme falsche Korrelations- oder Selbst-Wechselwirkungsenergien, liefern aber in der Praxis so gute Ergebnisse, dass sie in der theoretischen Chemie eine weite Verbreitung gefunden haben.

2.5.3.3 Hybridmethoden

Bei Hybridmethoden wird ein Teil der Austauschenergie durch den Hartree-Fock-Term berechnet. Dieser ist für den Fall einer nicht korrelierten Wellenfunktion, die sich durch eine Slater-Determinante ansetzen lässt, exakt. Der restliche Teil der Austauschenergie wird durch ein Dichtefunktional-Verfahren beigemischt, wobei das Mischungsverhältnis einen weiteren Freiheitsgrad in der Konstruktion des Funktionals darstellt.

Mischt man zu 50% Austausch und Korrelation der LSDA-Methode bei, so erhält man das Half-and-Half-Verfahren³³:

$$E_{xc}^{H+H} = \frac{1}{2} E_x^{HF} + \frac{1}{2} (E_x^{LSDA} + E_c^{LSDA}) \quad (39)$$

Unter Beimischung weiterer gradientenkorrigierter Terme entwickelte Becke sein inzwischen weit verbreitetes drei Parameter Funktional B3³⁴:

$$E_{xc}^{B3} = (1-a)E_x^{LSDA} + aE_x^{HF} + b\Delta E_x^{B88} + E_c^{LSDA} + c\Delta E_c^{GGA} \quad (40)$$

Die Parameter a, b und c werden dabei durch Anpassung an einen umfangreichen Satz von Testmolekülen erhalten. Versuche, durch mehr Parameter eine bessere Anpassung zu erhalten, erzielen nur wenig Erfolg³⁵.

2.5.3.4 Entwicklung der DFT

Das erste Problem, mit dem die Väter der Dichtefunktionaltheorie zu kämpfen hatten, ist bis heute ungelöst. Es existiert kein Funktional, das die kinetische Energie der Elektronen aus ihrer Dichte ableitet. Die Einführung der Kohn-Sham-Orbitale ist, obwohl sehr erfolgreich, nur eine Behelfslösung und deckt auch nur den Teil der kinetischen Energie ab, das ein System aus nicht

wechselwirkenden Teilchen hat. Die Entwicklung einer Theorie für die kinetische Energie von realen, wechselwirkenden Teilchen und ihre Formulierung in Abhängigkeit von der Dichte wäre sicherlich ein großer Schritt zur Verbesserung der Dichtefunktionaltheorie.

Der zweite Brennpunkt, der in den letzten Jahren eine ungleich größere Aufmerksamkeit auf sich gezogen hat, ist die Entwicklung eines Funktionals für die Austausch-Korrelationsenergie. Ansätze, die Austauschwechselwirkung exakt zu behandeln, liegen mit ihren Ergebnissen weit hinter Ansätzen, die auf Fehlerkompensation zwischen Austausch und Korrelation setzen.

Die Entwicklung neuer Austausch-Korrelationsfunktionale geht zur Zeit in zwei Richtungen. Zum Einen wird versucht, auf der Grundlage physikalischer Modelle die generelle Form der Funktionale aus dem beschriebenen System abzuleiten. Die andere Methode beruht auf einem geschickten mathematischen Ansatz, der in der Lage ist, experimentelle Daten möglichst genau zu reproduzieren. Obwohl der Ansatz mit Hilfe physikalisch bedeutungsvoller Funktionen zum Ziel zu gelangen sicherlich der ansprechendere Weg ist, hat sich bisher keine der beiden Möglichkeiten als erfolgreicher herausgestellt. Die Methode des physikalischen Ansatzes hat sicherlich noch Möglichkeiten, durch tiefere Einsichten in die Grundlagen der Wechselwirkungen und durch Einbeziehung von Dichtevariablen höherer Ordnung bessere Ergebnisse zu erzielen, während erweiterte Parametrisierung der Funktionale nur zu geringen Verbesserungen führt. Es bleibt abzuwarten, ob nicht beide Wege schließlich zu einem gemeinsamen Ziel konvergieren.

2.5.3.5 Zusammenfassung

Dichtefunktionaltheorie lebt zur Zeit, wenn auch sehr erfolgreich, von Fehlerkompensation. Alle schwierig zu behandelnden Terme werden dem Austausch-Korrelationsfunktional zugeschlagen, über dessen genaue Form ohnehin keine Vorstellungen existieren. Glücklicherweise sind die verbleibenden Terme durchgängig von etwa gleicher Größe, aber unterschiedlichem Vorzeichen, so dass sie sich gerade aufheben. Dies bezieht sich nicht nur auf einfache closed-shell-Moleküle. Auch Systeme mit Multireferenzcharakter lassen sich von Dichtefunktionalmethoden mit vergleichbarer Qualität wie Coupled-Cluster-Methoden beschreiben³⁶. Vom

rechnerischen Aufwand her skalieren Dichtefunktionalmethoden formal mit N^4 und damit vergleichbar mit Hartree-Fock-Rechnungen.

2.6 Basissätze

Innerhalb des LCAO-Ansatzes von Roothaan³⁷ und Hall³⁸ aus 2.3.2 werden die Molekülorbitale ϕ_i als Linearkombinationen fester Basisfunktionen χ_u entsprechend Gleichung (10) dargestellt. Da diese den Eielektronen-Wellenfunktionen wasserstoffähnlicher Systeme, den Orbitalen, angepasst sind, nennt man sie Atomorbitale. In der Quantenchemie werden zwei Arten von Funktionen verwendet: „Slater Type Orbitals“ (STO)³⁹ und „Gaussian Type Orbitals“ (GTO)⁴⁰. Dabei können eine oder mehrere Funktionen eines Typs zur Annäherung eines Atomorbitals verwendet werden:

$$\chi_{nlm}^{STO} = N_{nlm} r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\nu, \varphi) \quad (41)$$

Hierbei stellt n die Nebenquantenzahl, N die Normierungskonstante, ζ den Orbitalexponenten und $Y_{lm}(\nu, \varphi)$ die Kugelflächenfunktionen für die Nebenquantenzahl l und die Magnetquantenzahl m dar.

$$\chi_{nlm}^{GTO} = N_{nlm} x^i y^j z^k e^{-\zeta r^2} \quad (42)$$

Bei den Gauß-Funktionen sind i , j und k positive, ganze Zahlen, deren Summe die Nebenquantenzahl l ergibt. Somit erhält man eine s - ($l=0$), drei p - ($l=1$), sechs d - ($l=2$) usw. Funktionen. Die Slaterfunktionen fallen wie die Orbitale des Wasserstoffatoms proportional zu $e^{-\zeta r}$ ab. Im Gegensatz zu Gaußfunktionen, die proportional zu $e^{-\zeta r^2}$ abfallen, zeigen Slaterfunktionen das richtige asymptotische Verhalten. Sie haben jedoch den Nachteil, dass die Berechnung der Zweielektronen-Terme im Fock-Operator deutlich aufwändiger ist. Daher werden in den meisten quantenchemischen Programmpaketen Gaußfunktionen bzw. Linearkombinationen von Gaußfunktionen, „Contracted Gaussian Type Functions“ (CGTF) verwendet:

$$\chi^{CGTF} = \sum_i d_i \chi_i^{GTF} \quad (43)$$

Mit Hilfe der kontrahierten Gaußfunktionen wurden im Laufe der Zeit standardisierte Basissätze entwickelt, die sich ihrer Qualität nach einordnen

lassen. Eine minimale Basis besteht aus einer Basisfunktion für jedes besetzte Orbital, wie etwa im STO-3G-Basisatz⁴¹. Bei zwei Basisfunktionen mit verschiedenen Orbitalexponenten pro besetztem Orbital spricht man von einer „Double- ζ “-Basis usw.

Bei einer „Split-Valence“ Basis werden für Rumpf- und Valenzelektronen unterschiedlich viele Basisfunktionen verwendet, wie z.B. im 3-21G-Basisatz⁴², bei dem jedes Atomorbital einer inneren Schale durch eine kontrahierte Funktion aus drei „Primitiven“ und jedes Valenzorbital aus zwei Funktionen, bestehend aus zwei bzw. einer primitiven Gaußfunktion beschrieben wird. Diese Verfahren verwendet man, um einmal die Fehler der unzureichenden Beschreibung durch minimale Basen zu verringern, zum anderen aber nicht den vollen Preis der rechenintensiven vollen $x\text{-}\zeta$ -Basisätze bezahlen zu müssen. Die Kontraktionsschemata erreichen eine große Ersparnis an Rechenzeit, denn die Anzahl der Zweizentrenintegrale, die berechnet werden muss, erhöht sich um N^4 mit der Anzahl der Basisfunktionen.

Zur Erstellung eines Basisatzes werden üblicherweise SCF-Atomrechnungen mit einer großen Basis von primitiven Gaußfunktionen durchgeführt. Dadurch erhält man einen Satz von optimierten Exponenten und einen Satz von SCF-Koeffizienten für die primitiven Funktionen jedes Orbitals. Die Exponenten und Koeffizienten können zu kontrahierten Basisätzen zusammengefasst werden, die dann in Molekülrechnungen benutzt werden⁴³. Viele „Basisatzschmieden“ haben ihre eigenen Kontraktionsschemata etabliert. In Huzinagas (4s)/[2s]-Kontraktionsschema⁴⁴ werden 4 primitive s-Funktionen zu 2 s-Basisfunktionen zusammengefasst. Ein anderes Kontraktionsschema ist das (9s5p)/[3s2p]-Schema von Dunning⁴⁵, bei dem 9 primitive s-Funktionen zu 3 kontrahierten und 5 p-Funktionen zu 2 kontrahierten Gaußfunktionen zusammengefasst werden.

Um Veränderungen im Valenzbereich der Atome besser beschreiben zu können, werden Basisfunktionen mit höheren Nebenquantenzahlen verwendet, die Polarisationsfunktionen. Diese sorgen für die korrekte Beschreibung der Winkelabhängigkeit bei der Bindungsbildung. Ein Beispiel hierfür ist der 6-31G* Basisatz⁴⁶, der 6 d-Funktionen für jedes Atom außer Wasserstoff zum 6-31G Basisatz hinzufügt. Möchte man auch die Beschreibung der Wasserstoffe um Polarisationsfunktionen erweitern, so fügt man drei p-Funktionen hinzu und nennt den Basisatz nach dieser

Nomenklatur dann 6-31G** oder 6-31G(d,p). Sehr diffuse Elektronendichten, wie sie z.B. bei Anionen auftreten, können durch Addition von Funktionen mit sehr kleinen Orbitalexponenten, den diffusen Funktionen, besser beschrieben werden.

2.6.1 Der Basissatz-Superpositions-Fehler

Der BSSE ist ein systematischer Fehler, der bei der Berechnung von Wechselwirkungsenergien von schwach gebunden Systemen auftritt. Die Bindungsdissoziationsenergie (BDE, D_e) eines Komplexes ist definiert als:

$$D_e = (E_A + E_B) - E_{AB} \quad (44)$$

E_A und E_B sind dabei die Energien der Komplexfragmente und E_{AB} die Energie des Komplexes jeweils in der Gleichgewichtsgeometrie. Bei der Berechnung der Gesamtenergie des Komplexes können die Fragmente von den Basisfunktionen des jeweils anderen Fragments profitieren. Bei der Berechnung der Energie der einzelnen Fragmente stehen jedoch nur die Basen des jeweiligen Fragments zur Verfügung.

Üblicherweise wird dieser Fehler durch die Counterpoise-Korrektur⁴⁷ behoben. Dabei wird im ersten Schritt bei der Berechnung der einzelnen Fragmente der vollständige Basissatz des Komplexes verwendet, jeweils ein Fragment aber durch Ghostatome (Bq)⁴⁸ ersetzt. Im zweiten Schritt werden beide Fragmente nur mit ihren eigenen Basisfunktionen gerechnet. Alle Fragmentrechnungen zur Counterpoise-Korrektur werden dabei in der Geometrie des Komplexes durchgeführt:

$$D_e^{korr.} = D_e - \Delta E_{CP} \quad (45)$$

$$\Delta E_{CP} = (E_A^{AB} + E_B^{AB}) - (E_A^A + E_B^B) \quad (46)$$

In der Literatur wird dieser Effekt oft als relativ klein beschrieben^{1b}, tritt aber bei Verwendung von Pseudopotentialen und unpassenden Basissätzen besonders stark auf⁴⁹.

2.7 Pseudopotentiale

Bei der Berechnung von schweren Elementen treten in den quantenchemischen Verfahren zwei Probleme auf. Zum Einen wird die Anzahl der Elektronen sehr groß und zum Anderen wird die Beschreibung von relativistischen Effekten der kernnahen Elektronen immer wichtiger⁵⁰. Der Vorschlag, die chemisch inaktiven Rumpfelektronen durch ein effektives Potential zu ersetzen, stammt von Hellmann⁵¹ und Gombas⁵². Die Valenzelektronen werden in diesem Fall durch einen passenden Valenzbasissatz behandelt. Diese Trennung verstößt gegen die Ununterscheidbarkeit der Elektronen und ist nicht exakt, hat sich aber als sehr gute Näherung herausgestellt.

Die theoretischen Grundlagen für den Ersatz des Zwanges der Orthogonalität zwischen Rumpf- und Valenzorbitalen durch die Veränderung des Hamilton-Operators für die Valenzelektronen stammen von Phillips und Kleinmann⁵³.

Teilt man die Orbitale aus einer Hartree-Fock-Rechnung in Rumpf- und Valenzorbitale ein, so kann man durch Linearkombination einen neuen Satz von Valenzorbitalen, die Pseudoorbitale χ_v bilden. Diese sind dabei genau wie die Valenzorbitale orthogonal zu den Rumpforbitalen:

$$\chi_v = \varphi_v + \sum_r \langle \chi_v | \varphi_r \rangle \varphi_r \quad (47)$$

Nun definiert man den Fock-Operator so, dass er die Fock-Gleichung (8) für die Valenzelektronen löst:

$$[\hat{F}_v + V_{PK}] \chi_v = \varepsilon_v \chi_v \quad (48)$$

V_{PK} ist dabei im closed-shell-Fall das Phillips-Kleinmann-Pseudopotential:

$$V_{PK} = \frac{Z - N_v}{r_v} + \sum_{k=1}^{N_r/2} (2J_r^k + K_r^k) + \sum_{k=1}^{N_r/2} \varphi_k (\varepsilon_v^v - \varepsilon_k^r) \varphi_k \quad (49)$$

Anschaulich verschiebt der Phillips-Kleinmann-Ansatz die Eigenwerte der Rumpforbitale, so dass sie mit den energetisch niedrigsten Valenzorbitalen entartet sind. Insgesamt stellt er aber keine Näherung zum Hartree-Fock-Ansatz dar. Erst der Ersatz von Termen im Phillips-Kleinmann-Operator durch

parametrisierte Größen führt zu Näherungen und Rechenzeiterparnis. Wird der zweite Term des Operators durch ein numerisches Potential ersetzt, erhält man ein „*Ab-Initio* Model Potential“ (AIMP)⁵⁴, welches die Knotenstruktur der Valenzorbitale beibehält. Ersetzt man zusätzlich der dritten Term, so erhält man ein „Effective Core Potential“ (ECP)^{55,56,57}. Beide Methoden liefern vergleichbare Ergebnisse, wegen der einfacheren Form ist der Rechenaufwand mit den ECP etwas geringer.

Die Erstellung der ECP erfolgt nach zwei Strategien. Nach dem Ansatz von Hay und Wadt⁵⁵ werden zunächst die Valenzorbitale durch numerische, relativistische Dirac-Fock-Rechnungen berechnet. Dann werden die Pseudoorbitale so angepasst, dass sie die Form der numerischen Valenzorbitale so gut wie möglich wiedergeben. Nach diesem Kriterium angepasste Pseudopotentiale nennt man formkonsistent. Die Wechselwirkung mit den Rumpfelektronen wird nun durch ein Potential U_l ersetzt, das für jede Drehimpulsquantenzahl verschieden ist. Damit ist das gesamte Pseudopotential gegeben durch:

$$U(r) = U_{l_{\max}}(r) + \sum_{l=0}^{l_{\max}-1} [U_l(r) - U_{l_{\max}}(r)] |l\rangle\langle l| \quad (50)$$

Dabei ist l_{\max} die größte im Rumpfbereich auftretende Drehimpulsquantenzahl. Durch den Projektionsoperator $|l\rangle\langle l|$ wird berücksichtigt, dass die Valenzelektronen nur mit Rumpfelektronen gleicher Nebenquantenzahl l wechselwirken.

Schließlich wird das numerische Potential U in einem Satz von Gaussfunktionen mit den Parametern a , n und α entwickelt:

$$U_l = \sum_i a_i r^{n_i} e^{-\alpha_i r^2} \quad (51)$$

Nach dem energiekonsistenten Ansatz von Stoll und Preuß⁵⁷ wird das Pseudopotential an die Orbitalenergien angepasst. Dabei geht man analog der formkonsistenten Prozedur vor. Die Wechselwirkung der Valenzelektronen mit den Rumpfelektronen wird ebenfalls durch ein Potential der Form (50) ersetzt und das Potential nach (51) mit $n_i=0$ entwickelt. Die Anpassung der Parameter a und α erfolgt an die Valenzenergien der Orbitale aus numerischen quasi-relativistischen Hartree-Fock-Rechnungen.

Beide Methoden liefern ECP von gleicher Qualität, wobei die Valenzbasissätze von Stoll und Preuß mehr Basisfunktionen umfassen.

Deutliche Unterschiede in der Qualität von Pseudopotentialnäherungen ergeben sich durch die willkürliche Aufteilung von Rumpf- und Valenzbereich. Schlägt man nur die äußeren nd und $(n+1)s$ Orbitale dem Valenzbereich zu, so spricht man von „large-core“ Pseudopotentialen. Nimmt man hingegen zusätzlich die ns und np Orbitale in den Valenzbereich auf, erhält man die „small-core“ Lösung. Es konnte gezeigt werden, dass für Übergangsmetalle nur die „small-core“ Lösung befriedigende Ergebnisse erzielt⁵⁸. Insgesamt liefert die Pseudopotentialnäherung sehr gute Ergebnisse und versagt nur, wenn nicht skalare relativistische Effekte wie Spin-Bahn-Kopplung wichtig werden oder man eine exakte Beschreibung der Wellenfunktion im Kernbereich benötigt.

2.8 Charakterisierung chemischer Reaktionen

Chemische Reaktionen lassen sich in den meisten Fällen durch ihre stationären Punkte auf der Potentialhyperfläche „Potential Energy Surface“ (PES) charakterisieren. Solche stationären Punkte zeichnen sich dadurch aus, dass der Gradient, also die erste Ableitung der Energie E nach allen Koordinaten x_i null ist:

$$\frac{\partial E}{\partial x_i} = 0 \quad (52)$$

Anhand der zweiten Ableitung der Energie lassen sich solche stationären Punkte weiter einteilen. Die Matrix, die sich aus den zweiten Ableitungen der Energie nach den Koordinaten ergibt, ist die Hesse-Matrix H :

$$H_{ij} = \frac{\partial^2 E}{\partial x_i \partial x_j} \quad (53)$$

Sind sämtliche Elemente der Hesse-Matrix positiv, so handelt es sich bei dem gefundenen stationären Punkt um ein Minimum, einen stabilen Zustand. Oft können theoretisch berechnete Minima auch auf experimentellem Wege nachgewiesen werden.

Die andere Art von stationären Punkten, die von chemischem Interesse ist, sind die Übergangszustände oder Sattelpunkte erster Ordnung. Hier weist die Hesse-Matrix genau einen negativen Eigenwert auf. Anschaulich liegt ein solcher Punkt auf dem Bergrücken, der zwei Täler voneinander trennt und ist gleichzeitig der niedrigste Punkt dieses Bergrückens. Meist sind diese Übergangszustände, die einen metastabilen Zustand repräsentieren, so kurzlebig, dass sie experimentell entweder nur durch logische Interpretation der Beobachtungen belegt oder postuliert werden können.

Bei vielen Reaktionen ist aber die genaue Kenntnis der Übergangszustände und Zwischenstufen unbedingt zur Interpretation der Ergebnisse notwendig und kann dann zum Design neuer Experimente herangezogen werden, welche die Reaktion in eine gewünschte Richtung lenken.

Im folgenden Kapitel sollen die wichtigsten Methoden zur Auffindung der stationären Punkte kurz vorgestellt werden. Alle diese Methoden basieren darauf, dass zumindest die erste Ableitung an einem gegebenem Punkt bekannt ist. Die Werte des Gradienten lassen sich nur im Rahmen der numerischen Genauigkeit bestimmen, es kann also niemals das exakte Minimum als Ergebnis erwartet werden. Vielmehr werden solche Punkte als stationär akzeptiert, die gewisse Schranken oder „cut-off“ Werte unterschreiten.

2.8.1 Geometrieoptimierungen

Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung aus Kapitel 2.2 hängt die elektronische Wellenfunktion nur parametrisch von den Positionen der Atomkerne ab. Nach der Projektion der translatorischen und rotatorischen Freiheitsgrade ist die innere Energie eines nichtlinearen Moleküls mit N Atomen daher eine Funktion von $3N-6$ Kernkoordinaten, die es zu optimieren gilt.

2.8.1.1 Steepest Descent

Einer der einfachsten Algorithmen, den Funktionswert einer multidimensionalen Funktion zu minimieren, ist die „Steepest Descent“ (SD) Methode.

An einem gegebenen Punkt wird der Gradient der Funktion ermittelt. Dieser zeigt in die Richtung der steilsten Anstieges des Funktionswertes. Die Suche erfolgt also genau in die entgegengesetzte Richtung und zwar so weit, bis der Funktionswert in Suchrichtung wieder anzusteigen beginnt. Interpolation zwischen den letzten berechneten Punkten liefert ein genähertes Minimum in Suchrichtung. Das Auffinden des exakten Minimums ist hierbei nicht notwendig, denn die Suchrichtung entspricht höchstwahrscheinlich ohnehin nicht der Richtung des lokalen Minimums der Funktion. Vielmehr hat man nach einem solchen Schritt einen Punkt gefunden, der mit Sicherheit näher am Minimum der Funktion liegt, als der Ausgangspunkt. An diesem Punkt wird wieder der Gradient der Funktion ermittelt und der Suchschritt wiederholt.

Der Vorteil der SD-Methode liegt darin, sehr einfach und schnell zu sein. Vor allem aber wird die Methode mit Sicherheit den Funktionswert mit jedem Schritt senken und so dem Minimum näher kommen. Allerdings sinkt mit jedem Schritt die Geschwindigkeit der Konvergenz. Oft wird der SD-Algorithmus zunächst bei großen Gradienten am Startpunkt eingesetzt und die Suche nach dem eigentlichen Minimum ausgefilterten Methoden überlassen.

2.8.1.2 Newton-Raphson

Für diese Methode benötigt man prinzipiell außer dem Gradienten an einem bestimmten Punkt auch die Hesse-Matrix. Dann kann man die Funktion unter der Voraussetzung, einen ausreichend akkuraten Startpunkt zu haben, in einer Taylorreihe um diesen Punkt entwickeln:

$$E(x) = E(x_0) + g(x_0)(x - x_0) + \frac{1}{2} H(x_0)(x - x_0)^2 + \dots \quad (54)$$

Die Reihe wird nach der zweiten Ordnung abgebrochen, da die Berechnung der höheren Ableitungen mit zu hohem Aufwand verbunden wäre. Da der Gradient der Funktion für einen stationären Punkt null sein muss, ergibt sich für den nächsten Schritt im Algorithmus:

$$(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) = -\frac{\mathbf{g}}{H} \quad (55)$$

Der Newton-Raphson-Algorithmus minimiert nicht notwendigerweise den Funktionswert. Er konvergiert zum nächsten stationären Punkt, auch wenn dieser kein Minimum, sondern ein Sattelpunkt erster Ordnung ist.

Wie sich aus Gleichung (55) ergibt, bestimmen die Eigenwerte der Hesse-Matrix die Schrittweite. Liegt ein Eigenwert nahe bei null, so wird die Schrittweite sehr groß, was nicht nur der Reihenentwicklung ihre Grundlage entzieht, sondern auch weit über das Ziel hinausschießt. Es existieren aber genügend Methoden, die Schrittweite eines Newton-Raphson-Schrittes auf ein sinnvolles Maß zu reduzieren.

Ein anderes Problem des Algorithmus ist die Berechnung der Hesse-Matrix. Diese ist bedeutend aufwändiger als die Berechnung des Gradienten und der Energie zusammen. Daher wird das Verfahren oft dahingehend modifiziert, dass eine genäherte Hesse-Matrix verwendet wird. Normalerweise wird eine Hesse-Matrix zu Beginn der Rechnung auf der Basis heuristischer Werte erstellt und dann in den folgenden Schritten inkrementell aktualisiert. Hierbei spricht man von Pseudo-Newton-Raphson Methoden^{59,60,61}.

Der große Stärke des Newton-Raphson-Verfahrens offenbart sich in der Nähe eines stationären Punktes. Im Gegensatz zu Steepest Descent beschleunigt sich die Konvergenz, wenn der Gradient gegen null strebt.

Das Konvergenzverhalten und der Rechenaufwand hängen stark davon ab, wie die erste Hesse-Matrix gewählt und aus den alten Hesse-Matrizen die Hesse-Matrix des nächsten Schrittes erstellt wird. Ein besonders populäres und oft in quantenchemischen Programmpaketen implementiertes Verfahren ist der Berny Algorithmus^{62,63}. Dieser benutzt die exakten analytischen Gradienten, greift aber für die Hesse-Matrix auf ein geschicktes Aktualisierungsverfahren zurück. Die erste Hesse-Matrix wird dabei auf der Grundlage einer schnellen Kraftfeldrechnung abgeschätzt.

2.8.2 Übergangszustände

Im Gegensatz zu den Minima der Potentialhyperfläche existieren für die Suche nach Sattelpunkten erster Ordnung, den Übergangszuständen, keine Algorithmen, die mit Sicherheit zum Ziel führen. Hier bleibt es oft dem Geschick und der chemischen Intuition des Chemikers überlassen, den Methoden brauchbare Startvorgaben zu machen, mit denen sie zum Ziel gelangen.

Die einfachste Möglichkeit, die allerdings den größten Einsatz erfordert ist es, eine chemisch sinnvolle Schätzung der Geometrie zu machen, die harmonischen Schwingungsfrequenzen zu berechnen und so lange zu modifizieren, bis die negativste Eigenschwingung entlang der vermuteten Reaktionskoordinate verläuft. Dann kann man mit einer einfachen „Eigenvector Following“-Prozedur^{64,65} die Energie entlang der Reaktionskoordinate maximieren und gleichzeitig in allen anderen Richtungen minimieren. Dies ist jedoch eine sehr mühevolle Arbeit und gleichzeitig sehr frustrierend, da sie oft nicht zum Erfolg führt. Allerdings ist das „Eigenvector Following“-Verfahren bei richtiger Wahl der Reaktionskoordinate schon in der Nähe eines angrenzenden Minimums einsetzbar. Der Nachteil liegt in der aufwändigen Konstruktion der ersten, für eine erfolgreiche Übergangzustandssuche möglichst exakte, Hesse-Matrix.

Ähnlich diesem Verfahren, jedoch ohne Konstruktion einer Hesse-Matrix, funktioniert die klassische Reaktionskoordinaten Methode^{66,67}. Eine innere Koordinate des Systems wird als Reaktionskoordinate ausgewählt. Für einige fest gewählte Werte dieser Reaktionskoordinate werden alle übrigen Koordinaten optimiert. Der höchste Punkt auf diesem Weg ist dann nach dieser Methode der Übergangszustand. Entspricht jedoch die willkürlich gewählte Reaktionskoordinate nicht der tatsächlichen Reaktionskoordinate, erhält man physikalisch unsinnige Ergebnisse⁶⁸.

Der nächste Schritt, dem Computer einen Teil der Arbeit zu übertragen, geht wieder von einer intuitiv geschätzten Struktur aus. Ist die vorgegebene Startgeometrie nahe am tatsächlichen Übergangszustand, reicht eine einfache Optimierung mit dem Newton-Raphson-Verfahren aus, um den Übergangszustand zu finden. Dabei müssen zusätzliche Vorkehrungen getroffen werden, die das „hineinlaufen“ der Optimierung in Minima oder Sattelpunkte

höherer Ordnung verhindern⁶⁹. Aufbauend auf das Newton-Raphson-Verfahren zeigt der Berny-Algorithmus bei der Suche nach Minima sehr gute Leistungen. Eine Modifikation auf die Suche nach Übergangsstrukturen ist zwar möglich⁶², benötigt aber immer noch eine sehr gute Startgeometrie.

Alle bisher beschriebenen Methoden haben nur die Informationen einer lokalen Struktur, der Startgeometrie, als Grundlage. Eine andere Gruppe von Methoden verwendet zusätzlich Informationen über die angrenzenden Minima, welche die Reaktionskoordinate verbinden soll. Dabei wird zwischen den beiden Minima interpoliert und somit eine Näherung an die Startgeometrie erhalten. Im einfachsten Fall generiert man einfach den Differenzvektor zwischen Edukt und Produkt und sucht entlang dieses Vektors den Punkt mit der höchsten Energie. Dieses einfache Verfahren nennt sich „Linear Synchronous Transit“ (LST)⁷⁰. Eine Weiterentwicklung davon stellt das in Programmpaket GAUSSIAN implementierte „Quadratic Synchronous Transit“ (QST)⁷¹ Verfahren dar. Darin wird anstelle des linearen Überganges von Edukt zu Produkt ein Kreisbogen durch die Punkte gelegt und diesem mit Hilfe des Tangentenvektors in aufsteigender Richtung gefolgt, um das Maximum zu erreichen. Das Verfahren selbst lokalisiert keinen Übergangszustand – es ist lediglich in der Lage, eine gute Näherung an den wahren Übergangszustand zu erreichen, bevor nach einigen Schritten auf den „Eigenvector Following“-Algorithmus umgestellt wird. Gibt man neben Edukt und Produkt auch eine Startgeometrie für den Übergangszustand an, so lassen sich auch verschiedene Reaktionswege, die sich in ihren Minima nicht unterscheiden, voneinander unabhängig untersuchen.

2.8.3 Reaktionspfade

Die bisher beschriebenen Methoden zur Charakterisierung chemischer Reaktionen beschäftigten sich mit dem Auffinden stationärer Punkte auf der Potentialhyperfläche. Durch diese ist eine chemische Reaktion vollständig charakterisiert. Wurde mit einer Methode aus dem vorigen Kapitel ein Übergangszustand lokalisiert, so muss geprüft werden, ob dieser auch die gewünschten Minima miteinander verbindet. Dazu folgt man der negativen Eigenfrequenz, der Reaktionskoordinate am Übergangszustand und folgt dann dem Pfad der geringsten Energie zu den angrenzenden Minima.

Das Verfahren der „Intrinsic Reaction Coordinate“ (IRC)^{72,73} beschreibt das System in massengewichteten Koordinaten und folgt dem Reaktionspfad in Richtung des negativen Gradienten an jedem Punkt. Die einzelnen Punkte auf dem Pfad erhält man durch bedingte Optimierungen^{74,75} nach jedem Schritt entlang des Pfades. Ein Schritt P_n ist dabei gegeben durch:

$$P_n = P_{n-1} - \frac{\vec{g}}{|\vec{g}|} \Delta s \quad (56)$$

Mit dem Gradienten g und der Schrittweite Δs . Durch die bedingten Optimierungen ist gewährleistet, dass die Tangente an den IRC-Pfad an jedem Punkt korrekt ist^{1b)}.

2.9 Lösungsmittelmodelle

Theoretische Betrachtungen eines Moleküls alleine lassen sich sehr gut in der Gasphase durchführen. Die überwiegende Mehrzahl der bekannten chemischen Reaktionen ist jedoch naturgemäß in einem Lösungsmittel formuliert. Gerade auf den Verlauf einer Reaktion und ihre stationären Punkte kann ein Lösungsmittel einen großen Einfluss haben. Lassen sich einzelne an der Reaktion teilnehmende Solvensmoleküle noch gut in der Umgebung des betrachteten Moleküls berechnen, ist die Beschreibung von vielen Solvensmolekülen mit ihren schwachen Wechselwirkungen untereinander auf dem Niveau einer guten quantenchemischen Rechnung eine unlösbare Aufgabe.

Die meisten dieser vielen Solvensmoleküle wechselwirken ohnehin nur über ihr elektrostatisches Potential mit dem interessierenden Molekül. Dementsprechend sollte sich eine chemische Reaktion näherungsweise durch die Betrachtung der beteiligten Moleküle ohne oder mit nur wenigen explizit behandelten Solvensmolekülen in einem umgebenden Dielektrikum beschreiben lassen. Diese sogenannten Kontinuumsmodelle⁷⁶ verwenden das Modell eines „Self Consistent Reaction Field“ (SCRF)⁷⁷, bei dem das gelöste Teilchen in eine Kavität in einem einheitlichen polarisierbaren Medium eingebettet wird. Damit setzt sich der Lösemittelleffekt aus den Energiebeiträgen zur Schaffung der Kavität, der elektrostatischen

Wechselwirkung und den Dispersionswechselwirkungen durch Ladungsinduktion zwischen Solvens und Reaktanden zusammen.

Die Ladungsverteilung des Teilchens in der Kavität polarisiert die Oberfläche des Dielektrikums, wodurch eine Abschirmladung entsteht. Die Ladungsdichte dieser Abschirmladung $\rho(r)$ hängt dabei von der Dielektrizitätskonstante ϵ und dem elektrischen Feld $E(r)$ mit dem Normalenvektor $n(r)$ an der Innenseite der Kavität ab:

$$\rho(r) = \frac{(\epsilon - 1)n(r)E(r)}{4\pi\epsilon} \quad (57)$$

Für das einfachste Modell einer Kavität, ein Kugelvolumen, lässt sich Gleichung (57) analytisch lösen. Lässt man zusätzlich die Dispersionswechselwirkungen unter den Tisch fallen, kommt man zum Onsager-Modell⁷⁷ und erspart sich damit gleichzeitig die aufwändige SCF-Prozedur. Das Onsager-Modell hat neben den groben Näherungen noch den Nachteil, dass die erhaltenen Energiebeiträge stark von dem gewählten Radius der Kavität abhängig sind.

Ausgefeiltere Methoden passen die Oberfläche der Kavität an die „Solvens Accessible Surface“ (SAS) eines Moleküls an. Dabei legt man die „van der Waals Oberfläche“ eines Moleküls als die Oberfläche fest, die sich aus der Überlagerung der „van der Waals Radien“ der einzelnen Atome multipliziert mit einem passenden Faktor ergibt und lässt dann ein imaginäres kugelförmiges Solvensmolekül auf dieser Oberfläche abrollen. Zur Lösung von Gleichung (57) zerlegt man die SAS in Segmente mit konstanten Ladungsdichten und berechnet die Abschirmladung iterativ mit dem SCF-Verfahren. Vertreter dieser Methoden sind das „Polarizable Continuum Model“ von Tomasi⁷⁸ und das „Conductor-like Screening Model“ (COSMO)⁷⁹. COSMO bedient sich bei der Berechnung der Abschirmladung des Modells eines elektrischen Leiters, bei dem das Potential auf der SAS null ist und skaliert die Abschirmladung mit einem von der Dielektrizitätskonstante abhängigen Faktor $f(\epsilon)$:

$$f(\epsilon) = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + \frac{1}{2}} \quad (58)$$

Aufgrund der gravierenden Einflüsse eines Lösungsmittels auf den Verlauf einer chemischen Reaktion ist es in einigen Fällen zwingend erforderlich, für die Reproduktion eines experimentellen Reaktionsverlaufes den Effekt eines Solvens zu berücksichtigen. Analytisch lässt sich *a priori* kaum sagen, welches Solvensmodell sowohl vom Rechenaufwand als auch von den Resultaten für die untersuchte Reaktion optimal ist. Vernünftigerweise sollte das Modell die Oberfläche der Molekülform anpassen und Dispersionswechselwirkungen berücksichtigen, dann können Ergebnisse mit der Genauigkeit von wenigen Kilokalorien pro Mol erwartet werden⁸⁰.

3 Bisheriger Kenntnisstand

Oxidationsreaktionen gehören zu den fundamentalsten Reaktionen in der Natur. In natürlichen Organismen wirkt dabei der Sauerstoff aufgrund seiner Reaktivität nur selten direkt als Oxidationsmittel. Weit häufiger kommt er in gebundener Form in Reduktions-Äquivalenten NADH oder FADH vor. Die sichere Aktivierung des verfügbaren Sauerstoffes und die effiziente Synthese der oxidierenden Spezies bringt oft den entscheidenden Wettbewerbsvorteil im Überlebenskampf der verschiedenen Arten. Doch nicht nur in Lebewesen, sondern auch in der chemischen Industrie fällt der Aktivierung molekularen Sauerstoffes eine Schlüsselrolle zu. Die Aktivierung durch Übergangsmetallverbindungen steht dabei im Mittelpunkt des Interesses, da viele dieser Verbindungen in katalytische Kreisläufe eingebunden und so sehr effizient genutzt werden können.

Übergangsmetallvermittelte Oxidationsreaktionen überspannen einen weiten Bereich verschiedenster Reaktionen und werden z.B. zur kostengünstigen Produktion von Grundchemikalien in großem Ausmaß eingesetzt. Sie bilden aber auch die Grundlage zur Synthese von komplexen organischen Verbindungen, wie beispielsweise pharmazeutische Chemikalien, bei denen die Stereochemie von höchster Wichtigkeit ist. Verständnis und genaue Kenntnisse über den Verlauf der Reaktion helfen dem Chemiker, die Synthesen so zu optimieren, dass das gewünschte Produkt umweltfreundlich, billig und in hohen Ausbeuten hergestellt werden kann. Die Untersuchung von Oxidationsreaktionen mit Übergangsmetalleinfluss hat in der Chemie eine lange Tradition.

Dieses Kapitel soll einen Überblick über die bisherigen Ergebnisse von Untersuchungen an übergangsmetallvermittelten, oxidativen C-C-Spaltungsreaktionen von olefinischen Bindungen allgemein und speziell an den Systemen

mit Osmiumtetroxid und Rutheniumtetroxid als aktives Reagenz geben. Die Reaktionen des letzteren mit organischen Substraten sind in einigen Übersichtartikeln zusammengefasst^{81,82}.

3.1 Oxidative Bindungsspaltung

Oxidative C-C-Bindungsspaltung wird oft zur Aufspaltung großer Moleküle oder zur spezifischen Funktionalisierung einzelner, oft olefinischer Gruppen eingesetzt. Dabei sind die Produkte einer solchen Reaktion vom Oxidationsmittel, den Reaktionsbedingungen, der Aufarbeitung und der chemischen Umgebung der gespaltenen Bindung abhängig. Ganz allgemein erhält man aus einem tertiären Kohlenstoff an der Doppelbindung entweder Ketone oder sekundäre Alkohole als Reaktionsprodukte, während sekundäre Kohlenstoffe Alkohole, Aldehyde oder Carbonsäuren ergeben:

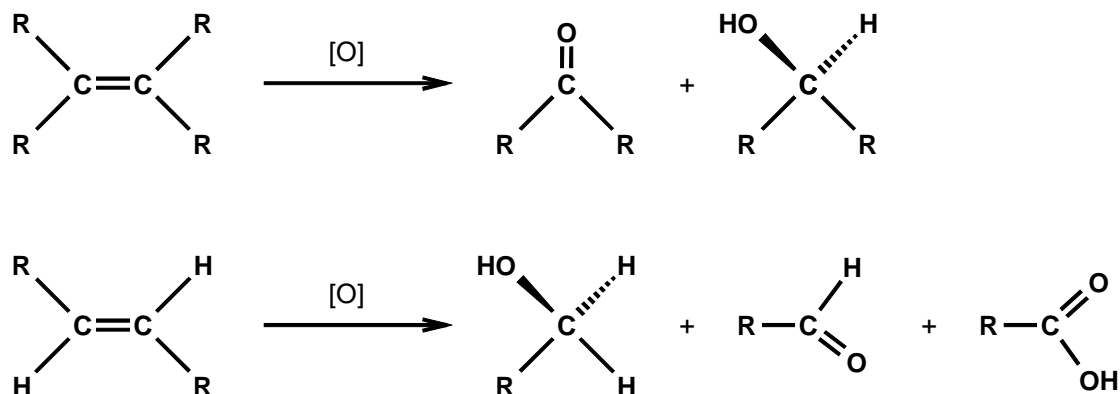


Abbildung 3.1: Produktbild verschiedener C-C-Spaltungsreaktionen.

Als Oxidationsmittel haben sich beispielsweise Chrom(VI)oxid⁸³⁻⁸⁵, Ozon⁸⁶⁻⁸⁹, Kaliumpermanganat⁹⁰⁻⁹³, Osmiumtetroxid und Rutheniumtetroxid bewährt.

3.2 Das Osmium-System

Für die Synthese von *cis*-Glykolen ist die Reaktion eines Olefins mit Osmiumtetroxid oft die Methode der Wahl. Die Besonderheit dieser Reaktion liegt darin, dass das Olefin unter relativ milden Bedingungen direkt mit dem Oxid unter Bildung eines zyklischen Osmium(VI)-esters reagiert und nachfolgend leicht zu dem gewünschten Glykol hydrolysiert werden kann.

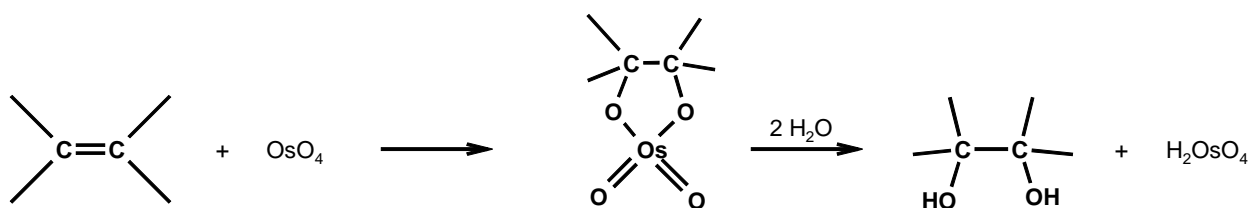


Abbildung 3.2: Schematischer Verlauf der Olefinoxidation mit Osmiumtetroxid.

Die reduktive Hydrolyse wird dabei oft mit Natriumsulfit, Lithium-Aluminiumhydrid oder Schwefelwasserstoff durchgeführt. Dabei werden äquimolare Mengen an Osmiumtetroxid verbraucht.

Der Zusatz eines Co-Oxidationsmittels, wie z.B. Wasserstoffperoxid, ermöglicht die Synthese von 1,2-Diolen unter Einsatz von nur katalytischen Mengen der Übergangsmetallverbindung, da das Osmiumtetroxid ständig regeneriert wird. Dieses Reaktionssystem ist unter dem Namen Milas Reagenz bekannt⁹⁴.

Zur Spaltung der C-C-Bindung kommt es unter Einsatz eines starken Co-Oxidationsmittels wie z.B. Natriumperodat. In diesem Falle erhält man die Carbonylkomponenten des eingesetzten Olefins, wobei aus den experimentellen Ergebnissen nicht eindeutig abgeleitet werden kann, ob die Spaltung der C-C-Bindung direkt am Übergangsmetallkomplex erfolgt oder nachträglich durch eine Folgereaktion der gebildeten Glykole mit dem Co-Oxidationsmittel.

Es konnte gezeigt werden, dass durch Zugabe von Lewis-Basen, insbesondere Aminen⁹⁵, die Reaktion beschleunigt werden kann. Dabei wurden Addukte von Aminen an Osmiumtetroxid beobachtet⁹⁶⁻⁹⁸, wobei chirale Basen eine asymmetrische, stereospezifische Dihydroxylierung induzieren⁹⁹. Für diese Beobachtungen wurden verschiedene Erklärungen diskutiert, die eng mit der Bildung der als Zwischenstufe identifizierten Osmium(VI)diester in Verbindung stehen. Neben der Frage, welcher der beiden Reaktionspartner, Base und Olefin, zuerst mit dem Osmiumtetroxid reagiert, kommt es ganz entscheidend darauf an, in welcher Weise der Osmium(VI)diester gebildet wird.

Kristallstrukturen von Addukten der Stickstoffbasen an Osmiumtetroxid sind lange bekannt¹⁰⁰⁻¹⁰². Da die üblichen Präparationsvorschriften die Osmiumkomponente zusammen mit der Base vor der Zugabe des Olefins vorlegen, kann davon ausgegangen werden, dass bereits zu Beginn der Reaktion ein Addukt existiert. Diese chiralen Basen-Addukte sind üblicherweise sterisch aufwändig¹⁰², so dass Form und Größe des Liganden einen entscheidenden Einfluss auf die Annäherung und Reaktion der Olefinkomponente mit dem Metallzentrum hat.

Für die Bildung des Osmium(VI)diesters werden wiederum zwei mögliche Reaktionswege diskutiert (Abbildung 3.3). Von Sharpless wird ein elektrophiler Angriff des Übergangsmetallzentrums auf das Olefin vorgeschlagen, woraufhin in einer [2+2]-Cycloaddition im ersten Schritt ein Osmiumoxethan entsteht^{103,104}. Aufgrund der räumlichen Nähe des Aminliganden zum Oxethanring kann nun die Stereoselektivität der Reaktion induziert werden. In einem zweiten Schritt erfolgt die Umlagerung des Oxethans unter der dirigierenden Wirkung des Aminliganden zu einem Dioxolan. Die anschließende Hydrolyse liefert dann die stereoselektiv 1,2-dihydroxylierten Produkte.

Der andere Reaktionspfad geht von einem nucleophilen Angriff zweier Oxoliganden auf das Olefin aus, woraufhin in einer [3+2]-Cycloaddition direkt der Diester entsteht. Die Stereoselektivität der Reaktion kann dann nur durch sterische Effekte bei der Annäherung des Olefins an die Oxo-Liganden des Osmiumkomplexes induziert werden:

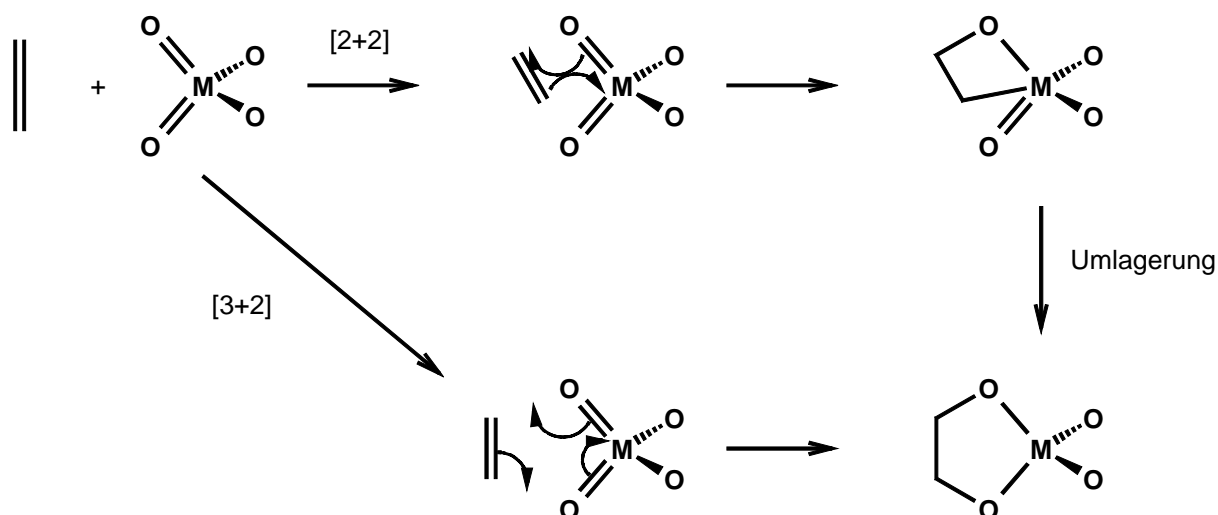


Abbildung 3.3: Alternative Reaktionspfade für die Addition eines Olefins an ein Übergangsmetalltetraoxid.

In der Literatur finden sich Hinweise, die sowohl den einen als auch den anderen Reaktionspfad unterstützen. So lassen sich zum Beispiel fluoridierte Olefine in guten Ausbeuten hydroxylieren¹⁰⁵, was stark gegen einen elektrophilen Angriff des Osmiums auf das Olefin, also den [2+2]-Reaktionsweg spricht. Andererseits deutet der Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Enantioselektivität auf einen zweistufigen Reaktionsmechanismus hin, bei dem sogar beide Reaktionsschritte stereoselektiv ablaufen¹⁰⁶. Eventuell konkurrieren auch zwei unterschiedliche Reaktionszyklen, einer mit hoher und einer mit geringer Enantioselektivität miteinander¹⁰⁷. Andere vorgeschlagene Reaktionsmechanismen beinhalten ebenfalls experimentell nachgewiesene dimere Strukturen¹⁰⁸ und stützen sich auf die Ergebnisse kinetischer Studien¹⁰⁹⁻¹¹¹.

Quantenchemische Rechnungen auf NL-P¹¹², B3LYP¹¹³ und CCSD(T)¹¹⁴ Niveau zeigen, dass der Übergangszustand für die [2+2]-Annäherung des Olefins an Osmiumtetraoxid energetisch sehr anspruchsvoll ist und dieser Reaktionsweg daher aus kinetischen Gründen ausscheidet. Dabei spielt es keine Rolle, ob die Reaktion basenfrei oder mit dem Aminaddukt abläuft. Tabelle 3.1 zeigt einen Vergleich der berechneten relativen Energien der relevanten Übergangszustände und Produkte auf verschiedenen Niveaus. Für die [2+2]-Cycloaddition ist eine Aktivierungsbarriere zwischen 40 und

50 kcal/mol zu überwinden, während die [3+2]-Cycloaddition nur eine sehr geringe Aktivierungsbarriere von 1-5 kcal/mol aufweist.

	NL-P/II ¹¹²		CCSD(T)/LANL2DZ ¹¹⁴		B3LYP/II ¹¹³	
TS[2+2]	+39.7	+39.1	+43.3	+50.4	+44.0	+44.3
Osmiumoxethan	+3.7	+3.6	+17.1	+13.1	+5.0	+5.1
TS [3+2]	+1.8	+0.8	+1.9	+1.4	+5.0	+4.4
Os(VI)diester	-20.6	-28.4	-15.8	-23.5	-32.3	-39.8

Tabelle 3.1: Berechnete Energien der Produkte und Übergangszustände der Addition eines Olefins an Osmiumtetroxid auf verschiedenen Niveaus relativ zu den Edukten. Die erste Spalte beinhaltet die basenfreien Geometrien, die zweite Spalte die Aminaddukte (NH₃). Energien in kcal/mol.

Die berechneten Aktivierungsbarrieren für die Aminaddukte sind durchgängig geringer als die der basenfreien Reaktion. Damit erklärt sich die experimentell beobachtete Beschleunigung der Reaktion unter diesen Bedingungen. Ein möglicher vorgelagerter π -d Komplex des Olefins an das Übergangsmetall konnte nicht gefunden werden¹¹². Stereoselektivität wird daher nur über sterische Effekte bei der Annäherung des Olefins an den Übergangsmetallkomplex induziert.

3.3 Das Ruthenium-System

Rutheniumtetroxid ist im Vergleich mit Osmiumtetroxid das wesentlich stärkere Oxidationsmittel. Die ersten Berichte über die Reaktivität des Rutheniumtetroxids in verschiedenen Lösungsmitteln lesen sich wie ein Alchemielexikon aus vergangenen Jahrhunderten: Gibt man kleine Mengen Rutheniumtetroxids zu verschiedenen, häufig eingesetzten Lösungsmitteln, so erfolgt mit wasserfreiem Ether eine kleine Explosion, gefolgt von gelblicher Flammenerscheinung. In Benzol erfolgt eine heftige Explosion. Dagegen

verhält es sich in Pyridin verhältnismäßig ruhig, es erfolgt keine Explosion, nur spontane Entzündung. Lediglich in Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform lässt es sich unter Ausbildung einer rot-orangen Lösung, unter Ausschluss jeglicher organischer Materie, stabil längere Zeit aufbewahren¹¹⁵.

Diese Weise der Aufbewahrung ist auch unter anderen Gesichtspunkten die Methode der Wahl. Als Feststoff ist es so leicht flüchtig, dass man es nur über Natriumhydroxid in einer gekühlten Trockenapparatur lagern kann¹¹⁵. Die in der Literatur vorgeschlagenen Methoden zur Reinigung des braun-orangen Feststoffes durch Destillation bei 40°-50° C in einem Luftstrom¹¹⁶⁻¹¹⁸ sind nur unter Vorbehalt zu empfehlen, da Rutheniumtetroxid bei etwa 108° C explosiv in Rutheniumdioxid und Sauerstoff zerfällt¹¹⁹.

Von der Aufbewahrung und der limitierten Anzahl der verwendbaren Lösungsmittel abgesehen, bietet Rutheniumtetroxid dem Chemiker gegenüber Osmiumtetroxid einige Vorteile. Zwar wirkt es beim Einatmen reizend auf die Schleimhäute, stellt aber bei weitem keine so große Gefahr für die Augen dar, wie die analoge Osmiumverbindung¹²⁰. Weiterhin kann man das bei der Reaktion entstandene Rutheniumdioxid an der Luft erhitzen, um flüchtige organische Verbindungen auszutreiben, ohne wie bei Osmiumdioxid die gefährlichen Gase des Tetraoxids zu erhalten¹¹⁵.

3.3.1 Reaktionsbedingungen und Reaktivität

Das Rutheniumtetroxid wird üblicherweise *in situ* aus Rutheniumdioxid oder Ruthenium(III)chlorid mit einem Co-Oxidationsmittel erzeugt und kontinuierlich regeneriert, so dass nur katalytische Mengen der Übergangsmetallverbindung vonnöten sind. In saurem Medium bildet das Ruthenium(III)chlorid zunächst einen orangenen Ruthenium(IV)chloro-aquokomplex, der nur langsam zu Rutheniumtetroxid oxidiert wird¹²⁴. Oft wird mit einem zweiphasigen System gearbeitet. Das in der organischen Phase gut lösliche Rutheniumtetroxid^{1,121} oxidiert das entsprechende Olefin und wird dabei in niedrigere Oxidationsstufen reduziert. Diese sind in organischen Lösemitteln kaum löslich und treffen an der Phasengrenze auf das Co-

¹ Der Verteilungskoeffizient von Rutheniumtetroxid zwischen Wasser und Tetrachlorkohlenstoff liegt bei 1:59.

Oxidationsmittel, welches sie wiederum aufoxidiert und so den katalytischen Zyklus schließt. Man erzielt dabei beste Ergebnisse, wenn man die Reaktionslösung im Laufe der Reaktion heftig schüttelt und rührt, um einen guten Kontakt der einzelnen Reagenzien untereinander zu gewährleisten. Durch Zugabe von Acetonitril lässt sich die Ausbeute der Reaktion weiter verbessern¹²². Die Aufgabe des Acetonitrils ist es, die entstandenen Carbonsäuren, Ketone oder Aldehyde als Liganden der niedervalenten Rutheniumkomplexe zu verdrängen und so die Reoxidation möglich zu machen¹²³.

Als Co-Oxidationsmittel sind in der Literatur eine ganze Reihe verschiedener Substanzen beschrieben. Je nach Reaktionsbedingungen werden Kaliumpermanganat¹²⁴, Natriumperiodat¹²², Sauerstoff¹²⁵, Periodsäure¹²⁶, Cersulfat¹²⁴, Kaliummonoperoxosulfat^{127,128}, Peroxoessigsäure¹²⁹ oder Natriumhypochlorid^{130,131} eingesetzt.

Aus den Studien an den zweiphasigen Reaktionssystemen lassen sich einige wichtige Eigenschaften der Reaktion ableiten. Zum einen stellen nicht die Co-Oxidationsmittel die eigentliche oxidative Spezies dar, denn die Reaktionen laufen in gleicher Weise mit stöchiometrischen Mengen an Rutheniumtetroxid ab. Zum anderen ist die Gegenwart einer wässrigen Phase im Reaktionsansatz unverzichtbar^{132,133}. Auch kann anhand von UV Spektren der Reaktionslösungen ausgeschlossen werden, dass niedervalente Ruthenium Spezies, etwa Perruthenat (RuO_4^-) oder Ruthenat (RuO_4^{2-}), wie sie in basischen Lösungen vorkommen, das eigentliche Oxidationsmittel darstellen. Viele Reaktionen ergeben nicht nur sowohl in basischem als auch in saurem Medium die gleichen Produkte, sondern es lassen sich auch nicht immer die spezifischen Banden von Perruthenat bei 310 nm, 385 nm und 460 nm oder Ruthenat bei 385 nm und 460 nm neben denen des Rutheniumtetroxid bei 310 nm und 380 nm nachweisen^{134,135}.

Die hohe Reaktivität macht Rutheniumtetroxid zu einem Oxidationsmittel, welches unter milden Bedingungen in der Lage ist, gegenüber anderen Oxidationsmitteln unreaktive Verbindungen zu oxidieren. So oxidiert es das gegenüber Osmiumtetroxid inerte Diphenylsulfid unter Eiskühlung zügig, mit 42% Ausbeute, zu Diphenylsulfon (Abbildung 3.4). Bei dieser Reaktion wird als Zwischenprodukt Diphenylsulfoxid beobachtet,

welches sich leicht unter Zugabe weiteren Rutheniumtetroxids mit 93% Ausbeute zum Endprodukt umsetzen lässt¹¹⁵.

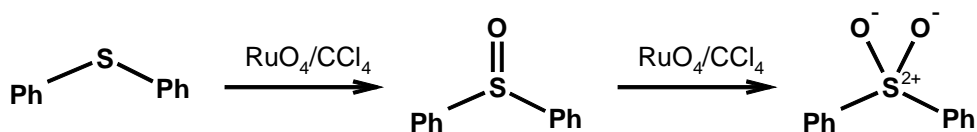


Abbildung 3.4: Oxidation von Diphenylsulfid mit Rutheniumtetroxid.

Eine weitere Einsatzmöglichkeit bietet die in Abbildung 3.5 gezeigte Reaktion von Rutheniumtetroxid mit 1,5-Dienen. Hier reagiert es unter Bildung einer Tetrahydrofuraneinheit durch eine *cis*-Sauerstoffübertragung auf beide Doppelbindungen. Dabei wird als Mechanismus die Bildung eines zyklischen Ruthenium(VI)diesters im ersten Schritt mit nachfolgender Umlagerung unter Einbeziehung der zweiten Doppelbindung zu einem trizyklischen Ether diskutiert¹³⁶:

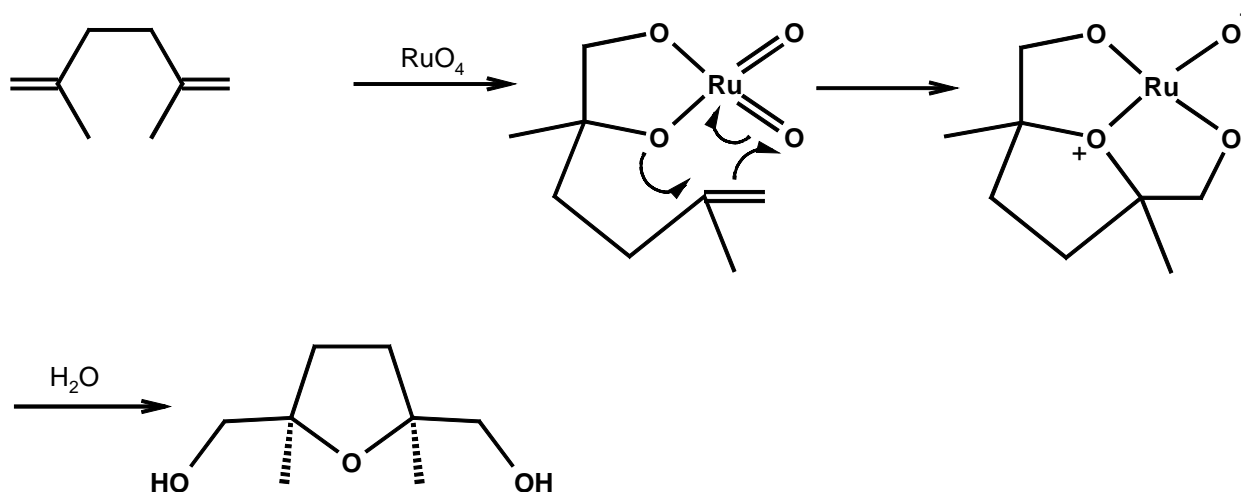


Abbildung 3.5: Oxidation von 2,5-Dimethyl-1,5-hexadien mit Rutheniumtetroxid.

Dieser Mechanismus ist schon früher für eine ähnliche Reaktion mit Permanganat formuliert worden^{137,138}. Mit Rutheniumtetroxid verläuft die Reaktion jedoch schon bei Raumtemperatur wesentlich schneller und erzielt bessere Ausbeuten¹³⁶. Die Autoren weisen besonders auf die totale

Stereospezifität und die einfache Aufarbeitung des Reaktionsgemisches hin. Als Lösungsmittel dient hier ein Gemisch aus Acetylaceton, Aceton und Wasser im Verhältnis 2:1:1¹³⁶.

Die Reaktion mit einzelnen olefinischen Doppelbindungen erzeugt in der Regel überwiegend Spaltungsprodukte (Abbildung 3.6). So liefert die Reaktion des Westphalen-diol-3-methylether-6-acetats¹³⁹ **A** mit Rutheniumtetroxid über Nacht zu 70% das Diketon **B** und zu 13% das Diol **C**, während die gleiche Reaktion mit Osmiumtetroxid nach acht Tagen nur das Diol **C** ergibt¹⁴⁰:

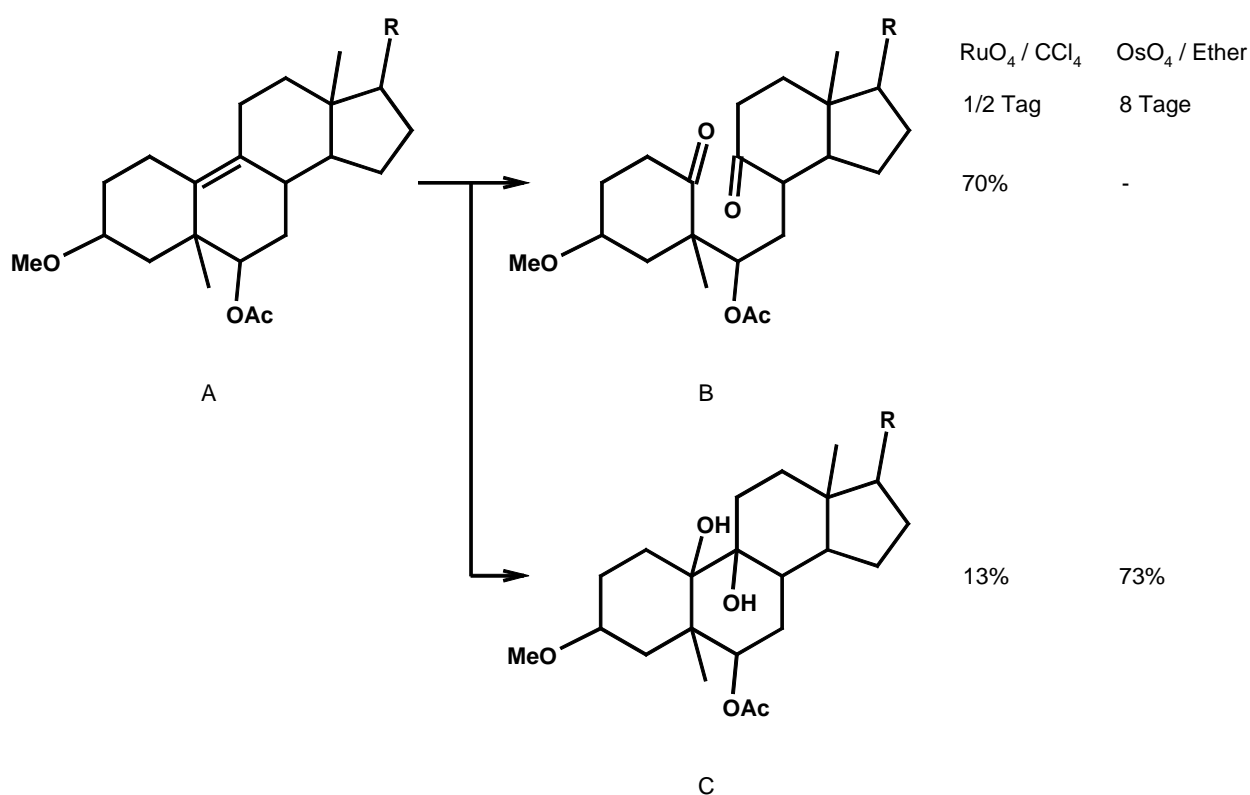


Abbildung 3.6: Vergleich der Reaktionsprodukte von Rutheniumtetroxid und Osmiumtetroxid mit olefinischen Doppelbindungen.

Auch wurden mit Rutheniumtetroxid Spaltungsreaktionen an solchen Doppelbindungen beobachtet, die gegenüber Osmiumtetroxid inert sind¹⁴¹. Auch gegenüber anderen Oxidationsreagenzien zeigt sich die wesentlich stärkere Oxidationskraft des Rutheniumtetroxids durch deutlich höhere Ausbeuten im Vergleich mit Ozon¹⁴² oder Chrom(VI)¹⁴³⁻¹⁴⁵ und mildere Reaktionsbedingungen.

Mit Hilfe einer leichten Modifikation der Reaktionsbedingungen ist es möglich, die Bildung des Diols gegenüber der Spaltung zu favorisieren¹⁴⁶. In einem Gemisch von Wasser und Aceton im Verhältnis 1:1 erhält man bei -70° C unter Abwesenheit eines Co-Oxidationsmittels in der Reaktion von 5 α -cholesta-7,9(11)-dien-3 β ,6 α -diol-acetat **A** mit Rutheniumtetroxid als Hauptprodukt (34%) das Diol **C** neben einem α -Ketol **B** (20%) und Spaltungsprodukten¹⁴⁷:

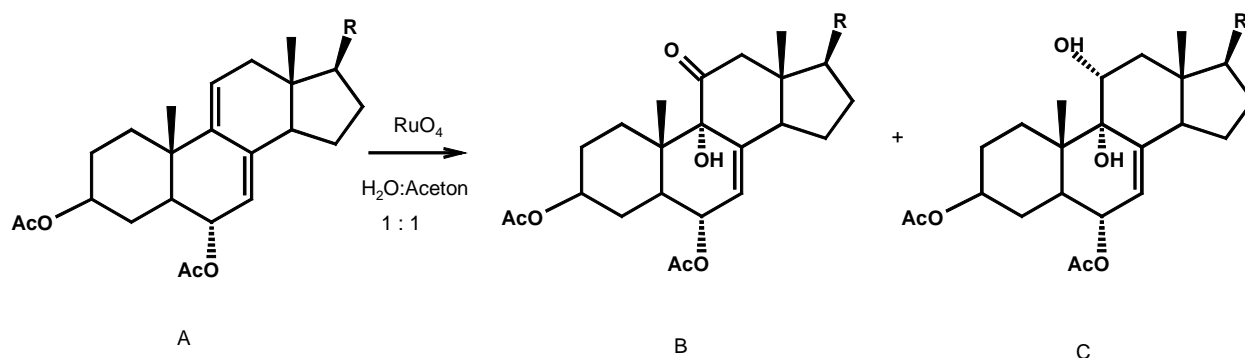


Abbildung 3.7: Bevorzugung der Bildung eines α -Ketols und 1,2-Diols gegenüber der C-C-Bindungsspaltung.

Bei Raumtemperatur entsteht bei der gleichen Reaktion das α -Ketol **B** zu 42%, während das Diol **C** nur zu 22% gebildet wird. Damit konnte die hohe Reaktivität des Rutheniumtetroxids durch die Wahl der Reaktionsbedingungen so weit gezähmt werden, dass gezielt Alkene in α -Ketole oder 1,2-Diole überführt werden können¹⁴⁷. Die Reaktion selbst läuft dabei unter sehr milden Bedingungen ab und benötigt keine genaue Kontrolle des pH-Wertes, wie es bei der alternativen Oxidation mit Permanganat notwendig ist¹⁴⁷.

Unter neutralen Bedingungen ist es teilweise möglich, Aldehyde aus sekundären Kohlenstoffverbindungen herzustellen^{148,149}, während die Reaktion unter alkalischen und sauren Bedingungen bis zur Carbonsäure läuft¹⁵⁰.

Die oben beschriebenen Ergebnisse lassen sich als drei konkurrierende Reaktionspfade erklären. Bei höheren Temperaturen und Anwesenheit eines Co-Oxidationsmittels überwiegt die C-C-Bindungsspaltung zu Ketonen und Aldehyden, die dann eventuell ihrerseits weiter zu Carbonsäuren oxidiert

werden können. Bei Einsatz stöchiometrischer Mengen von Rutheniumtetroxid wird in einem Lösungsmittelgemisch aus Aceton und Wasser bei Raumtemperatur bevorzugt das α -Ketol gebildet, während bei niedrigen Temperaturen die Bildung eines 1,2-Diols in den Vordergrund tritt¹⁵¹. Die Faktoren, welche letztlich über das Produktbild entscheiden, sind bis dato unbekannt.

3.3.2 Mechanistisches

Mechanistisch wird allgemein die primäre Bildung eines Ruthenium(VI)diesters formuliert. Zweifel an einem solchen Reaktionsschritt gibt es kaum, auch wenn es lange nicht möglich war, die zyklischen Übergangsmetall(VI)diester, die als Zwischenstufe in der *cis*-Hydroxylierung mit Osmiumtetroxid auftreten, zu isolieren. 1989 gelang es jedoch Dengel, Griffith, O'Mahoney und Williams die Röntgenstrukturanalyse eines anionischen, bizyklischen Ruthenium(V)oxokomplexes zu erhalten¹⁵². Sie ließen dazu eine Lösung von Perruthenat in Aceton mit einem Überschuss an 2-hydroxy-2-ethyl-buttersäure bei Raumtemperatur reagieren.

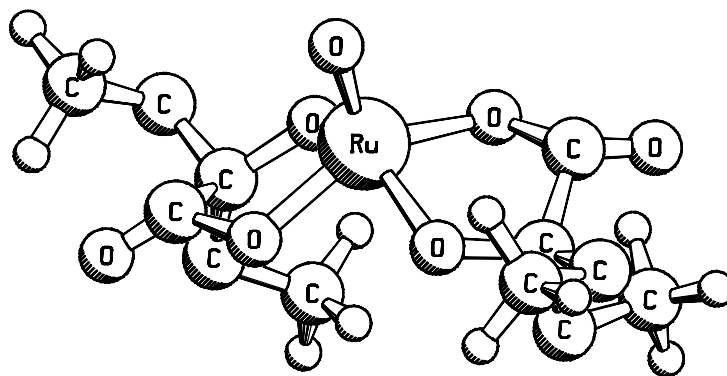


Abbildung 3.8: Struktur des $[\text{RuO}(\text{O}_2\text{CO}-\text{CEt}_2)]^-$ Anions¹⁵².

Das Rutheniumzentrum weist in dieser Struktur eine trigonal bipyramidale Geometrie auf. Die beiden Zyklen binden jeweils über ein axiales und ein äquatoriales Sauerstoffatom an das Metall, während der Oxo-Ligand den dritten axialen Substituenten darstellt¹⁵².

Der Gruppe um Donato Sica gelang es schließlich 1994 zum ersten Mal einen neutralen, ebenfalls bityklischen Ruthenium(VI)oxokomplex zu isolieren und spektroskopisch nachzuweisen¹⁵³. Sie fanden das in Abbildung 3.9 gezeigte Produkt als Nebenprodukt (2%) bei einer zu den oben beschriebenen Ketolsynthesen ähnlichen Reaktion. Es stellt das Additionsprodukt zweier Substratmoleküle an Rutheniumtetroxid mit einer zusätzlichen Oxofunktion am Rutheniumzentrum dar¹⁵³. Ein weiteres, weniger polares Nebenprodukt, welches sich in CDCl_3 rasch in den Ruthenium(VI)oxokomplex umwandelt und langsam in die Hauptprodukte 1,2-Diol und α -Ketol zerfällt, konnte leider nicht charakterisiert werden. Es wird jedoch vermutet, dass es sich um einen ähnlichen Diester handelt¹⁵⁴.

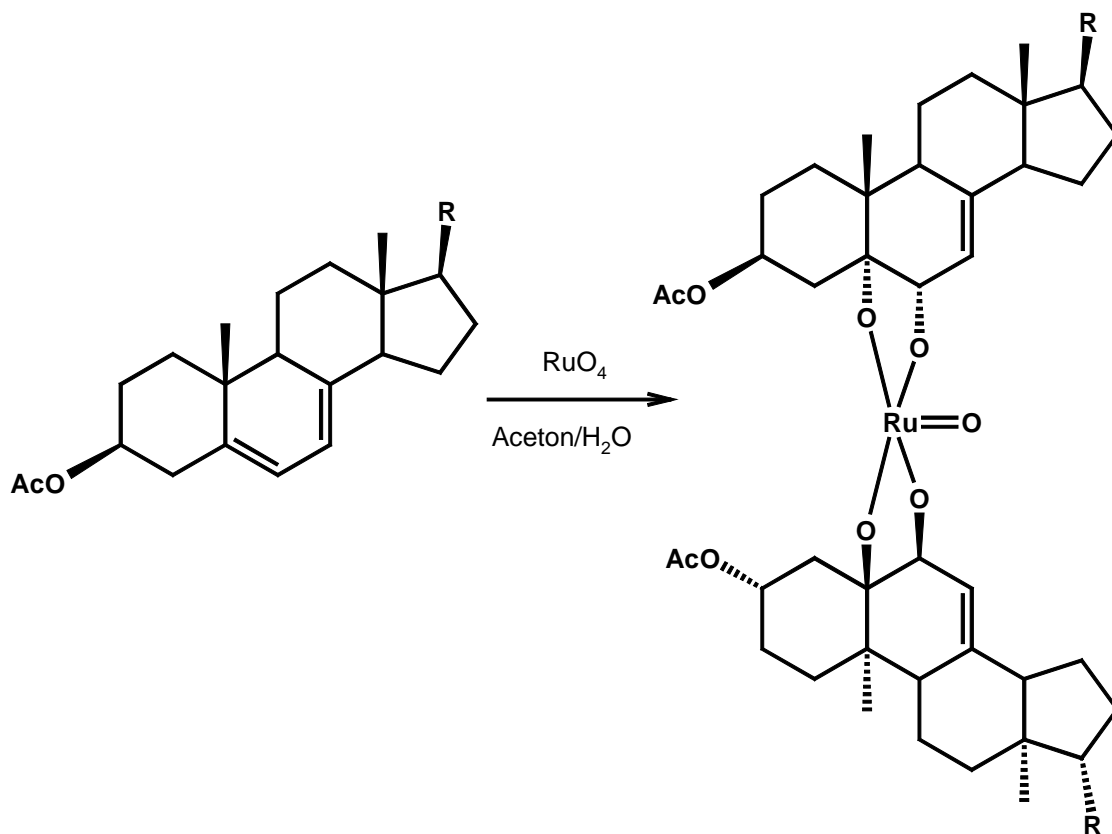


Abbildung 3.9: Erster isolierter Ruthenium(VI)diester.

Für den Mechanismus der Olefinaddition an Rutheniumtetroxid werden verschiedene Reaktionswege diskutiert. Neben der direkten Addition des Olefins entsprechend der analogen Reaktion des Osmiumtetroxids wird auch direkter Elektronentransfer unter Bildung eines kationischen Perruthenat-Radikals formuliert¹⁵⁵. Wie jedoch schon oben erwähnt, gibt es einige Hinweise, dass dies nur in basischen Lösungen eine mögliche Variante zur

Bildung des zyklischen Rutheniumdiesters ist. In neutraler und saurer Lösung steht dieser Reaktionsweg nicht zur Verfügung. Die Ergebnisse der Untersuchungen am Reaktionssystem mit Osmiumtetroxid legen jedoch den Verdacht nahe, dass analog auch für das Rutheniumtetroxid eine initiale [2+2]- oder [3+2]-Cycloaddition zu erwarten ist.

Über den Mechanismus des eigentlichen Spaltungsschrittes finden sich in der Literatur kaum auswertbare Daten, da die Reaktion experimentell nur schwer zu fassen ist. Auch liegen bis zum heutigen Tag meines Wissens auch keinerlei theoretische Arbeiten zu diesem Thema vor. Meistens wird die Spaltung ausgehend vom zyklischen Ruthenium(VI)dioxolan direkt durch Cycloreversion postuliert¹⁵⁶:

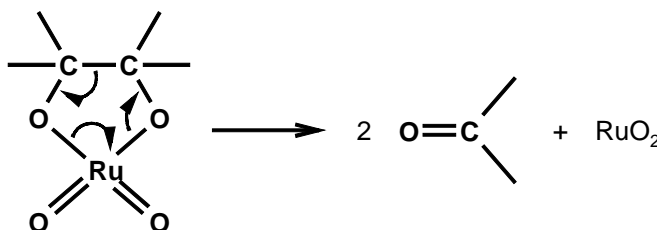


Abbildung 3.10: Cycloreversion des Rutheniumdioxolans als Mechanismus für die C-C-Bindungsspaltung.

Auch aus der Vielzahl der Reaktionsbeschreibungen mit Rutheniumtetroxid lassen sich nur wenig Rückschlüsse auf den Mechanismus ziehen. Bei kinetischen Studien in Tetrachlorkohlenstoff werden zwei aufeinanderfolgende Schritte beobachtet. Der erste ist dabei schnell und insgesamt zweiter Ordnung, während der zweite eher langsam und erster Ordnung ist¹⁵⁵. Weiterhin führen elektronenziehende Substituenten zu einer Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit. Der Grund, weshalb Rutheniumtetroxid im Unterschied zu Osmiumtetroxid C-C-Bindungen glatt spaltet, wird mit der relativen Instabilität der Oxidationsstufe +VI beim Ruthenium im Vergleich zum Osmium vermutet¹⁵⁶.

4 Problemstellung

Die Übergangsmetalle Ruthenium und Osmium gleichen sich in einer ganzen Reihe von chemischen und physikalischen Eigenschaften. Dennoch sind die Produkte der Reaktion ihrer Tetraoxide mit Olefinen gänzlich unterschiedlich. Während Osmiumtetraoxid sehr erfolgreich in der Synthese von Glykolen eingesetzt wird, erweist sich das Rutheniumtetraoxid als höchst reaktive Verbindung, die schon bei Raumtemperatur in der Lage ist, olefinische Doppelbindungen zu spalten und in Ketone, Aldehyde oder gar Carbonsäuren zu überführen. Auf den ersten Blick ist der Unterschied in der Reaktivität nicht einsichtig und auch die experimentellen Ergebnisse der letzten Jahre lassen keinen eindeutigen Schluss über die Gründe zu.

Die vorgeschlagenen Mechanismen für die Glykolsynthese und die Bindungsspaltung sind meistens relativ einfach. Bei genauer Betrachtung werden jedoch Fragen aufgeworfen, die nicht schlüssig beantwortet werden können. Für beide Systeme wird die primäre Bildung eines zyklischen Metalla(VI)diesters diskutiert, der anschließend im Falle des Osmiums hydrolysiert oder im Falle des Rutheniums an der C-C-Bindung gespalten wird. Es konnten zwar einige Verbindungen dieses Typs charakterisiert werden, deren Bildung und Rolle im Reaktionsverlauf aber weiterhin unklar sind.

In der vorliegenden Arbeit soll versucht werden, die unterschiedlichen Reaktionen der beiden Übergangsmetalltetraoxide mit Olefinen mit Hilfe von quantenchemischen Verfahren zu klären. Durch eine systematische Suche von stationären Punkten auf der Potentialhyperfläche sollen die am Reaktionsverlauf beteiligten Spezies identifiziert und zueinander in Beziehung gesetzt werden. Die Unterschiede der Reaktionsweisen sollen herausgearbeitet und im Falle des Rutheniumtetraoxids der Mechanismus der C-C-Bindungsspaltung aufgeklärt werden.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich dabei in zwei Abschnitte. Im ersten, umfangreichen Abschnitt werden die optimierten stationären Punkte der

Potentialhyperfläche vorgestellt und die Umwandlungen der einzelnen Spezies anhand von energetischen Kriterien untersucht. Dabei werden die Reaktionen von Ruthenium und Osmium parallel vorgestellt und Unterschiede deutlich gemacht. Der zweite Abschnitt untersucht den Einfluss eines Lösungsmittels auf die relativen Stabilitäten ausgewählter Minima und Übergangszustände der Reaktion.

5 Methoden und Hardware

5.1 Quantenchemische Methoden

Sämtliche Geometrieoptimierungen, Frequenzberechnungen und Berechnungen der intrinsischen Reaktionskoordinate wurden mit Hilfe der Dichtefunktionalmethode mit dem Hybridfunktional B3LYP¹⁵⁷, d.h. Beckes Drei-Parameter-Hybridfunktional (B3) in Verbindung mit dem Korrelationsfunktional von Lee, Yang und Parr (LYP)¹⁵⁸, durchgeführt. Lediglich zur Überprüfung der Qualität der verwendeten Methode wurden Rechnungen auf Coupled-Cluster CCSD(T) Niveau unternommen. Als Basissatz wurde die im Arbeitskreis speziell für Übergangsmetallkomplexe entwickelte Basis II¹⁵⁹ eingesetzt.

Alle stationären Punkte wurden durch Frequenzrechnung charakterisiert. Übergangszustände wurden, sofern nicht ausdrücklich im Text vermerkt, durch Berechnung der intrinsischen Reaktionskoordinate den angrenzenden Minima eindeutig zugeordnet. Die stationären Punkte wurden als closed-shell Strukturen auf der Singulett-Hyperfläche optimiert. In zweifelhaften Fällen wurde zusätzlich eine Optimierung von Konfigurationen mit höherer Multiplizität durchgeführt, diese sind jedoch im Text entsprechend gekennzeichnet.

5.1.1 Basissatz II

Der Basissatz II besteht für die Übergangsmetalle der zweiten und dritten Reihe aus einem relativistischen small-core ECP von Hay und Wadt¹⁶⁰ und

einem dazu angepassten Valenzbasissatz mit der Aufspaltung (441/2111/21) für Osmium und (441/2111/31) für Ruthenium. Alle anderen Atome werden durch die Allelektronenbasis 6-31G(d) von Pople¹⁶¹ beschrieben. Dieser Basissatz wurden bereits zur Aufklärung der Mechanismen anderer Oxidationsreaktionen erfolgreich eingesetzt. Dabei konnten experimentelle Anregungsenergien und Molekülgeometrien aus Röntgenstrukturanalysen gut reproduziert werden¹⁶². Die Berechnung der relativen Energien mit der Coupled-Cluster-Methode (CCSD(T)) führte dabei zu sehr ähnlichen Ergebnissen¹⁶³.

5.2 Software

Quantenchemische Rechnungen wurden ausnahmslos mit dem Programmpaket Gaussian98 Revision A7 (Zwerg, Hückel) und Revision A9 (Braun) durchgeführt. Dabei erfolgte die Erstellung der Inputfiles, das Aufsetzen der Rechnungen und die Auswertung der erhaltenen Outputfiles im Rahmen des im Arbeitskreis entwickelten und für alle Plattformen zur Verfügung gestellten „Frenking User Environment“ (FUE), zu dessen Aufgaben die Steuerung der verschiedenen Programmpakete, die Bereitstellung der benötigten Umgebungsvariablen und die benutzerfreundliche Bedienung der plattformspezifischen Queing-Systeme gehören. Die Visualisierung der Strukturen und vielfach die Erstellung der Z-Matrix erfolgte mit Hilfe des grafischen Molekülbetrachters MOLDEN 3.7¹⁶⁴. Die Abbildungen der Moleküle wurden mit dem Programm Schakal 99¹⁶⁵ erstellt und mit CorelDraw Version 9 modifiziert. Teilweise wurde auch das Programm Ortep-3¹⁶⁶ zur Erstellung der Inputfiles für das Raytracingprogramm PovRay 3.1¹⁶⁷ verwendet.

5.3 Hardware

Alle quantenchemischen Rechnungen wurden mit Hilfe der Computerressourcen der Arbeitsgruppe Frenking durchgeführt. Dazu gehörte Rechenzeit auf dem Parallelrechner „Braun“ am Hochschulrechenzentrum Marburg, eine IBM RS6000 mit 35 Knoten des Typs SP2 und je 256 MB Arbeitsspeicher und 16 Knoten des Typs SP3 mit je 4 GB Arbeitsspeicher¹⁶⁸.

Zusätzlich stand der arbeitskreiseigene PC-Cluster „Zwerge“ mit 10 PentiumII 400 MHz PCs und 512 MB Arbeitsspeicher, später PentiumIII 1.2 GHz zur Verfügung. Mit Abstand die meisten Rechnungen wurden jedoch auf dem ebenfalls arbeitskreiseigenen PC-Cluster „Hüchel“, bestehend aus 35 Dualprozessorknoten des Typs PentiumIII mit je 800 MHz und 512 MB Arbeitsspeicher durchgeführt.

Die Verarbeitung der Ergebnisse erfolgte auf einem Arbeitsplatzcomputer mit einem Prozessor des Typs Celeron 400 MHz und einem privaten Notebook Pentium IV mit 2.53 GHz.

6 Prüfung der Rechenmethode

Die in dieser Arbeit verwendete Rechenmethode, die Kombination des Dichtefunktionals B3LYP mit dem Basissatz II, wurde schon mehrfach erfolgreich in der Aufklärung von Mechanismen chemischer Reaktionen eingesetzt. Dennoch wurden zur Prüfung der Qualität der Methode die relativen Energien zweier wichtiger Minima und eines Übergangszustandes mit Hilfe der Coupled-Cluster-Singles-Doubles-Methode und einer störungstheoretischen Näherung für Dreifachanregungen (CCSD(T)) berechnet. Dazu wurden die Geometrien der auf B3LYP/II-Niveau optimierten Strukturen verwendet. Die Einordnung der Strukturen in den Reaktionsverlauf verdeutlicht Abbildung 6.1:

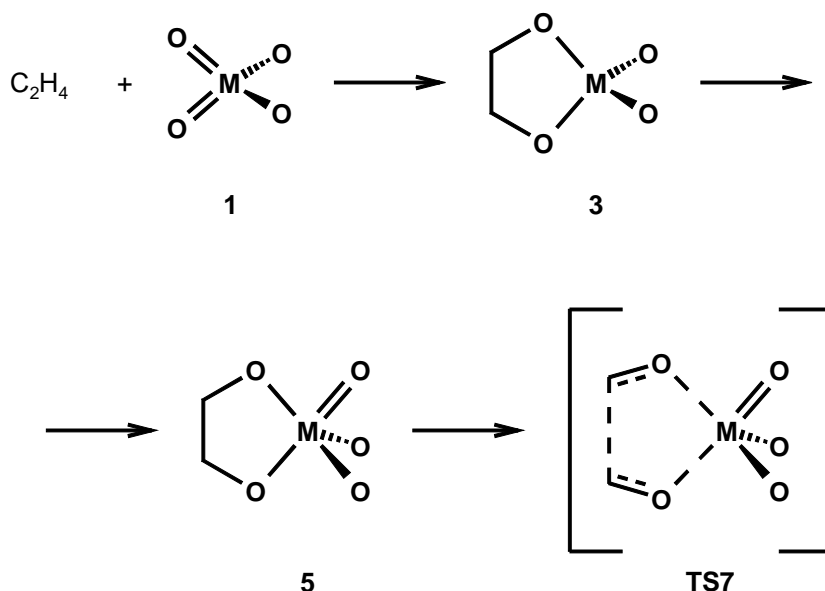


Abbildung 6.1: Auf CCSD(T)/II-Niveau berechnete Strukturen. Die Bezeichnungen entsprechen der Nummerierung aus dem Ergebnisteil.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst:

Struktur	B3LYP/II		CCSD(T)/II	
	E_{tot}	E_{rel}	E_{tot}	E_{rel}
1	-394.6423984	0.0	-393.3974060	0.0
C_2H_4	-78.58582486	-	-78.3192457	-
H_2O_2	-151.5297632	-	-151.1452437	-
H_2O	-76.4070235	-	-76.2049909	-
3	-473.3315391	-64.8	-471.8159719	-62.3
5	-548.4443128	-58.6	-546.7451231	-55.4
TS7	-548.4180492	-42.1	-546.7248240	-41.7

Tabelle 6.1: Vergleich der berechneten Gesamtenergien in a.u. und relativen Energien bezüglich der Edukte in kcal/mol.

Die berechneten Ergebnisse auf Dichtefunktionalniveau zeigen eine hervorragende Übereinstimmung mit den Coupled-Cluster-Ergebnissen. Die maximale Abweichung beträgt 2.8 kcal/mol und lässt auf eine hohe Genauigkeit der erhaltenen Dichtefunktionalenergien schließen. In allen Fällen berechnet B3LYP die Komplexe im Vergleich zu den Edukten günstiger als CCSD(T), daher kann auf einen kleinen systematischen Fehler geschlossen werden. Dabei fällt die Abweichung bei dem berechneten Übergangszustand etwas geringer aus, was diesen gegenüber der Dichtefunktionalrechnung sogar etwas favorisiert. Die Anregungsenergie für die Spaltungsreaktion des Komplexes beträgt nach CCSD(T)/II nur 13.7 kcal/mol im Gegensatz zu 16.5 kcal/mol nach B3LYP/II. Die unerwartet gute Übereinstimmung der Ergebnisse lässt sich durch die hohen Oxidationsstufen der berechneten Komplexe erklären, deren kompakte Ladungsdichten sich mit der gewählten Methode akkurat beschreiben lassen.

7 Eigene Ergebnisse

Dieses Kapitel stellt die während der Promotionszeit berechneten Strukturen und ihre Beziehungen untereinander vor. Dabei wird die Diskussion des Reaktionsverlaufes mit Zwischenstufen und Übergangszuständen im Vordergrund stehen. Diese werden hauptsächlich anhand ihrer Gesamtenergie charakterisiert, während sich die Diskussion der strukturellen Merkmale auf die wichtigsten Punkte beschränkt. Allerdings wird, wenn möglich, der Vergleich mit den spärlich vorhandenen experimentellen Strukturen gesucht, um immer wieder die Qualität der verwendeten Methode zu prüfen und Anhaltspunkte auf dem weiten Gebiet der potentiell möglichen Strukturen zu haben. Gleichsam sollen die experimentellen Ergebnisse als eine Art Leitfaden auf der Suche nach dem Reaktionsmechanismus dienen und in Kombination mit den theoretisch berechneten Strukturen ein einheitliches und komplettes Bild der Reaktion ergeben.

Dieses Kapitel soll auch ein wenig in die Überlegungen einführen, die hinter den berechneten und gesuchten Strukturen stehen und so ein wenig nachvollziehen, wie sich die Bilder des Reaktionsverlaufes der Olefinoxidation mit Rutheniumtetroxid und Osmiumtetroxid nach und nach zu einem einheitlichen System verdichtet haben. Diese Bilder sollen nicht für sich alleine nebeneinander stehen, sondern als ein weiterer Gesichtspunkt wird der Kontrast zwischen beiden Reaktionsverläufen herausgearbeitet und damit die Unterschiede in der Reaktion der beiden Übergangsmetalloxide erklärt werden. Es werden in diesem Kapitel alle gesuchten und gefundenen stationären Punkte behandelt, die mit der Reaktion in einen Zusammenhang gesetzt werden können. Eine zusammenfassende Diskussion, die Essenz der Ergebnisse dieser Dissertation, folgt im nächsten Kapitel.

Sämtliche Rechnungen wurden, soweit nicht explizit anders beschriftet, auf dem in Kapitel 5.1 beschriebenen B3LYP/II-Niveau durchgeführt.

7.1 Bildung des Metalladioxolans

Der Mechanismus der Addition von Olefinen an Osmiumtetroxid in der Oxidation zu *cis*-Diolen war in den vergangenen zehn Jahren Gegenstand kontroverser Diskussionen und einer ganzen Reihe von experimentellen und theoretischen Untersuchungen. Dabei wurde in der Regel die Addition nach dem [2+2]-Cycloadditionsmechanismus und anschließender Umlagerung zum Dioxolan mit der direkten [3+2]-Cycloaddition unter verschiedenen Aspekten verglichen (Abbildung 7.1). Zwar sind die Ergebnisse der experimentellen Arbeiten gänzlich verschieden interpretiert worden und lassen bisher keinen eindeutigen Schluss zu, die Ergebnisse theoretischer Arbeiten deuten allerdings zweifellos auf einen [3+2]-Mechanismus hin.

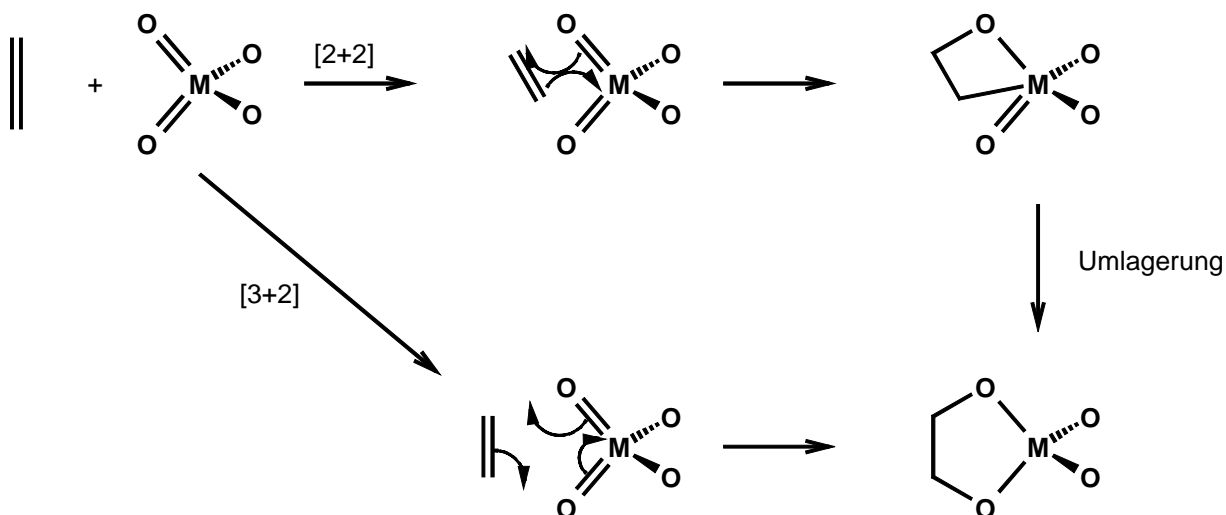


Abbildung 7.1: Diskutierte alternative Reaktionspfade für die Bildung des Dioxo-Metalladioxolans.

Die entsprechende Reaktion mit Rutheniumtetroxid war bislang Gegenstand vergleichsweise weniger theoretischer Arbeiten. Aufgrund der Ähnlichkeit von Ruthenium und Osmium in ihren physikalischen

Eigenschaften ist kaum eine gravierende Änderung des Mechanismus im initialen Schritt zu erwarten, wenn sich auch das Produktbild der Reaktion von Olefinen mit Rutheniumtetraoxid wesentlich von der mit Osmiumtetraoxid unterscheidet.

7.1.1 [2+2]-Cycloaddition und nachfolgende Umlagerung

Die in Abbildung 7.2 gezeigte Bildung des Rutheniumoxetans **2** als Zwischenstufe des [2+2]-Reaktionsweges ist mit -1.1 kcal/mol eine leicht exotherme Reaktion. Dabei ist eine deutliche Aufweitung der C-C-Bindung des Ethylens von 1.331 Å auf 1.501 Å und der Ru-O-Bindung von 1.712 Å auf 1.967 Å zu beobachten. Die neu geknüpfte Ru-C-Bindung ist mit 2.252 Å sehr lang. Nach der Wiberg-Bindungsanalyse ergibt sich für diese Bindung eine Bindungsordnung von 0.64. Man kann sie daher als schwache Einfachbindung charakterisieren. In einer früher publizierten Arbeit berechnen Norrby, Kolb und Sharpless auf ähnlichem theoretischen Niveau eine Reaktionsenergie von -2.8 kcal/mol¹⁶⁹. Auch strukturell stimmen die in Abbildung 7.2 gezeigten Werte mit den früher publizierten gut überein (Ru-O: 2.03 Å, Ru-C: 2.18 Å)¹⁶⁹. Insgesamt lässt sich die Struktur als Mittelweg zwischen einer stark verzerrten trigonalen Bipyramide mit einer axialen und zwei äquatorialen Oxo-Gruppen und einem Tetraeder bezeichnen, wobei der Ring eine Ecke des Tetraeders besetzt.

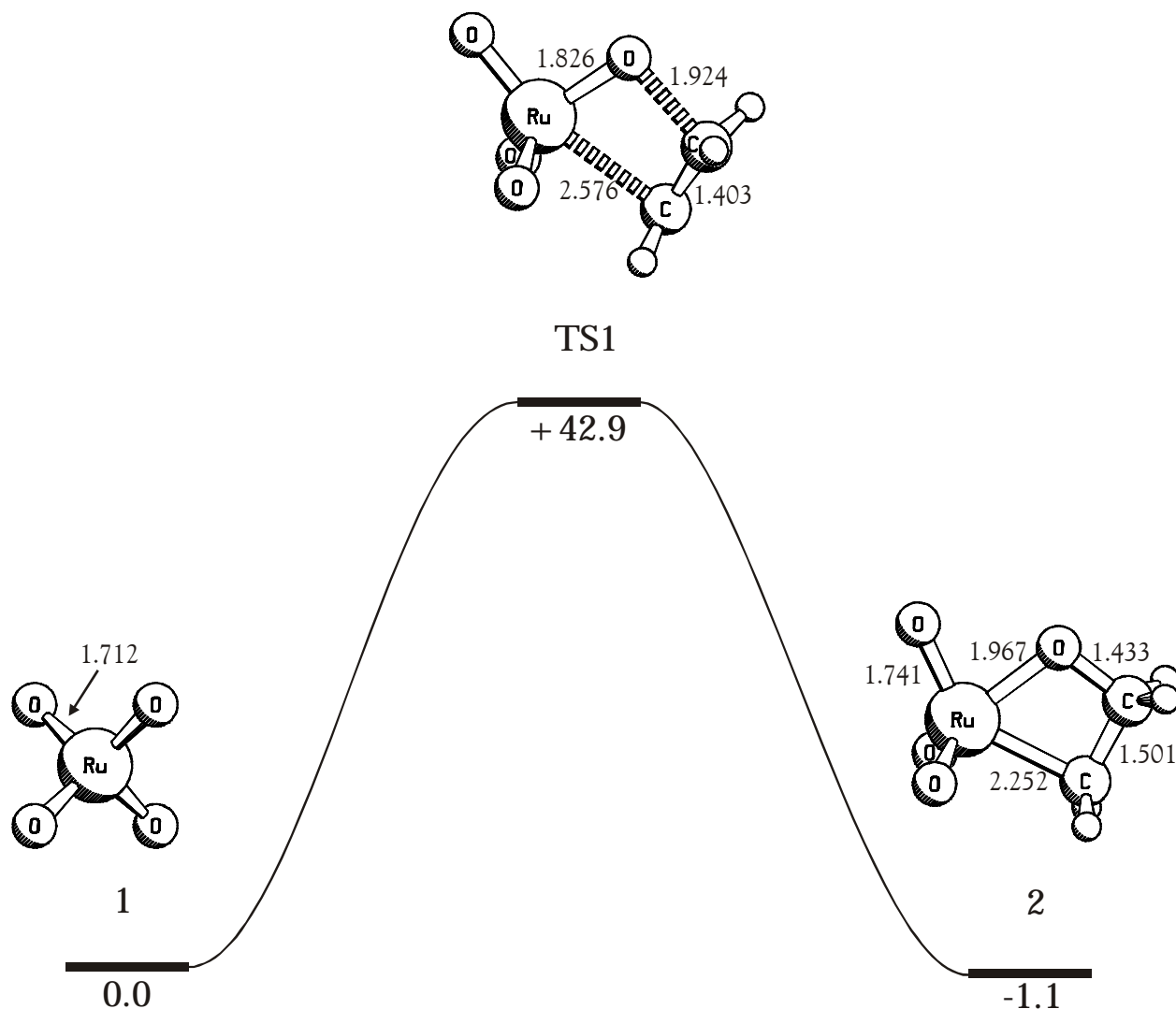


Abbildung 7.2: Berechnetes Energieprofil (B3LYP/II) der [2+2]-Addition von Ethylen an Rutheniumtetraoxid (**1**) zu Ruthenium(VI)oxetan (**2**). Energien in kcal/mol relativ zum Edukt (**1**), Bindungslängen in Å.

Der Grund, weshalb dieser Mechanismus als möglicher Reaktionsweg ausscheidet, liegt in der hohen Energiebarriere, die bei der [2+2]-Addition zu überwinden ist. Wie Abbildung 7.2 zeigt, liegt der Übergangszustand (**TS1**) mit einer Anregungsenergie von 42.9 kcal/mol zu hoch, um für diese Reaktion bei den im Experiment herrschenden milden Bedingungen von Bedeutung zu sein. Der Wert der Aktivierungsenergie liegt damit ähnlich der Aktivierungsbarriere, die mit der gleichen Methode für die Reaktion mit Osmiumtetraoxid mit 44.0 kcal/mol bestimmt wurde¹⁷⁰. Die Bildung des Osmiumoxetans ist dabei mit 5.0 kcal/mol endotherm¹⁷⁰. Norrby, Kolb und Sharpless begründen ihren postulierten Reaktionsverlauf in Form einer [2+2]-Cycloaddition durch Vergleiche mit einer Reaktion zwischen einem Olefin und

einem d⁰-Aza-Vanadiumkomplex¹⁷¹ und bezeichnen sie daher als schnelle, reversible Reaktion¹⁶⁹. Die hohe relative Energie des Übergangszustandes erweist diesen Vergleich als unhaltbar.

Neben dem Minimum **2** existiert ein weiteres Minimum **2a**, mit einer relativen Energie von -2.7 kcal/mol bezüglich der Edukte. **2a** entspricht dabei strukturell der Osmiumoxetanstruktur, die in drei Arbeiten von Frenking und Mitarbeitern bereits publiziert wurde^{113,170,174}. Das zum Übergangszustand **TS1** gehörige Minimum **2** entspricht strukturell der Osmiumoxetanstruktur, wie sie in Arbeiten von Morokuma¹¹⁴ und Ziegler¹¹² publiziert wurde. In beiden Strukturen liegt der Oxetanring mit einer Oxofunktion in einer Ebene und kann daher zwei Orientierungen annehmen:

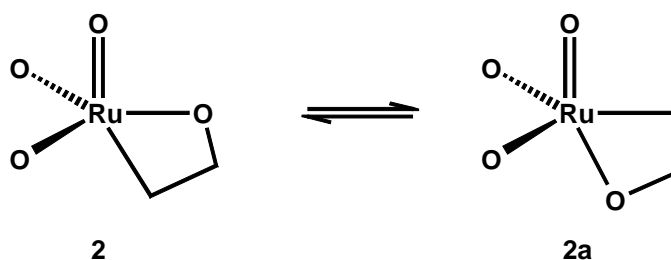


Abbildung 7.3: Schematische Darstellung der beiden Minima des primären [2+2]-Cycloadditionsproduktes.

In einer der beiden Orientierungen ist ein Oxetan-Kohlenstoff der zur Oxofunktion trans-ständige Ligand, während es in der anderen der Oxetan-Sauerstoff ist. Alle Versuche, einen Übergangszustand für die direkte Bildung von **2a** aus den Edukten zu finden, waren erfolglos. Dagegen existiert ein Übergangszustand für die Umwandlung von **2** in **2a**, der energetisch nur um 0.1 kcal/mol unvorteilhafter als **2** ist. Für diese reversible Umlagerung ist lediglich eine Rotation des Oxetanringes um etwa 60° um die in Abbildung 7.3 jeweils äquatoriale Bindung nötig.

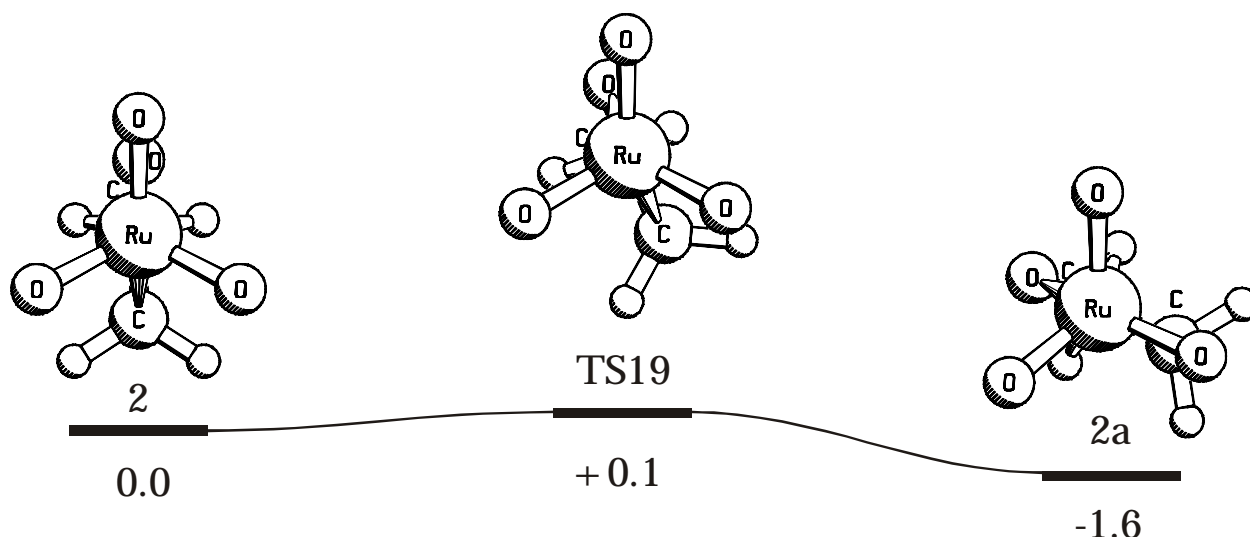


Abbildung 7.4: Energiediagramm (B3LYP/II) für die Umwandlung von **2** in **2a**. Energien in kcal/mol relativ zu **2**.

Für die nachfolgende Umlagerung von **2** und **2a** zum Dioxo-Rutheniumdioxolan (**3**) konnte jeweils ein Übergangszustand gefunden werden. Dabei erfolgt die Umlagerung von **2a** zu **3** über einen planaren Übergangszustand, der eine Anregungsenergie von 23.1 kcal/mol benötigt (Abbildung 7.5). Der andere Übergangszustand (Abbildung 7.6) verbindet die Minima **2** und **3** miteinander und führt zu einer Bindungsknüpfung zwischen dem Kohlenstoff und einem Sauerstoffatom außerhalb der Molekülebene. Ausgehend vom Oxetan (**2**) muss eine Drehung der O-C-Bindung von etwa 30° um die Ru-O-Bindung erfolgen. Für diese Drehung und die Bindungsknüpfung ist eine Aktivierungsbarriere von 19.2 kcal/mol zu überwinden, bevor das vergleichsweise stabile Dioxo-Rutheniumdioxolan (**3**) entsteht.

Obwohl der energetisch günstigere Reaktionsweg für die Umlagerung des Oxetans zum Dioxolan (**3**) über den Übergangszustand **TS19** aufgrund der geringen Energiebarriere für die Umwandlung von **2a** in **2** grundsätzlich zur Verfügung steht, ist die Gesamtreaktion durch die hohe Aktivierungsschwelle für die [2+2]-Addition zur Bildung des Oxetans von 42.9 kcal/mol sehr stark kinetisch gehindert.

Sämtliche für das Ruthenium gezeigten stationären Punkte existieren auch für das Osmium (Abbildung 7.7). Die Energetik der Reaktion ist, bis auf

das lokale Minimum des Osmiumoxetans (**19**), bereits in der Arbeit von Pidun, Boehme und Frenking publiziert worden¹¹³. Auch hier ist die Umwandlung der beiden Oxetanstrukturen nur mit einer geringen Energiebarriere verbunden, insgesamt ist die Reaktion jedoch deutlich stärker kinetisch gehindert, als für den Rutheniumkomplex.

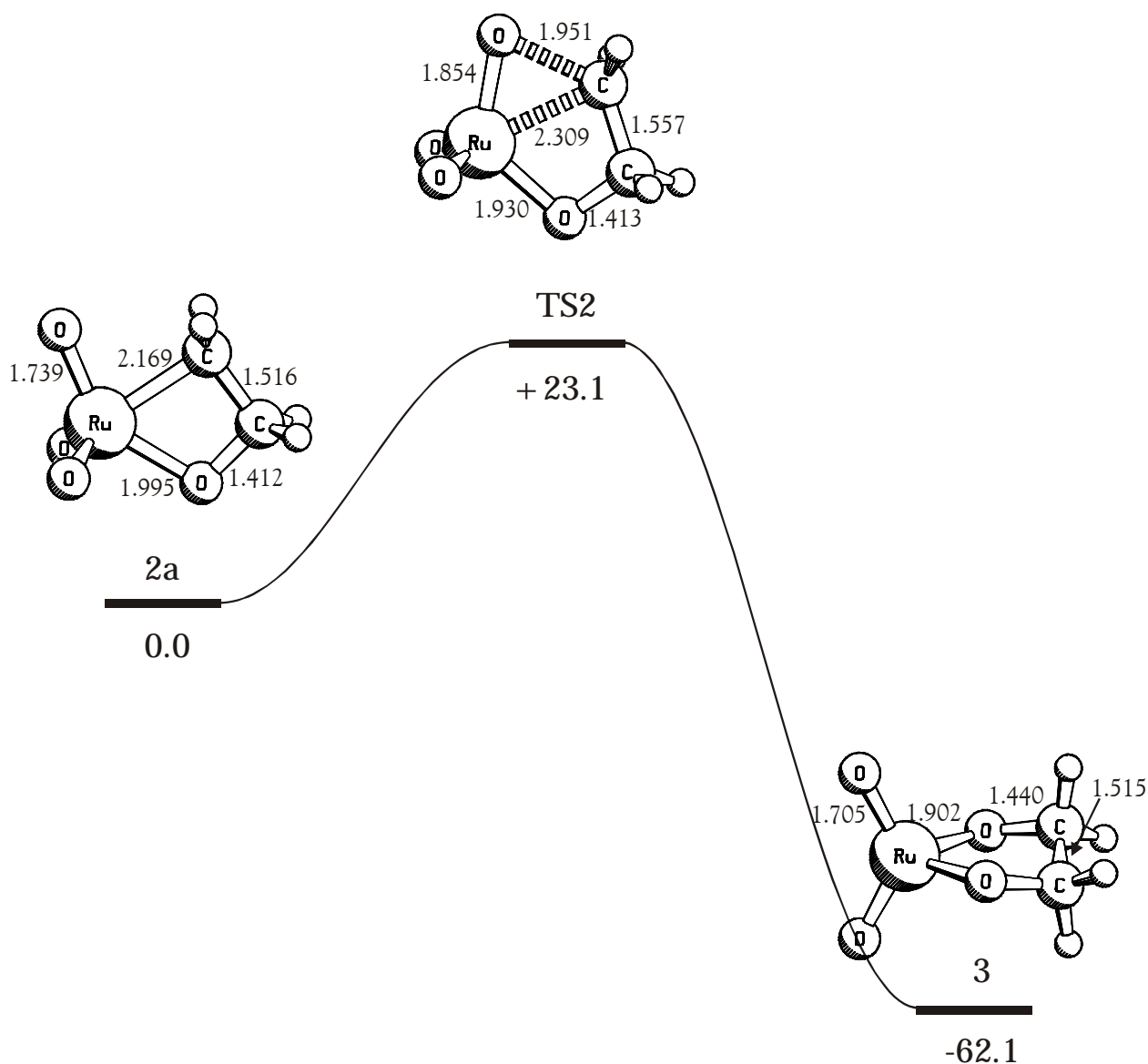


Abbildung 7.5: Auf B3LYP/II-Niveau berechnetes Energieprofil der Umlagerung des Trioxo-Rutheniumoxetans (**2a**) zu Dioxo-Rutheniumdioxolan (**3**). Bindungslängen in Å, Energien in kcal/mol.

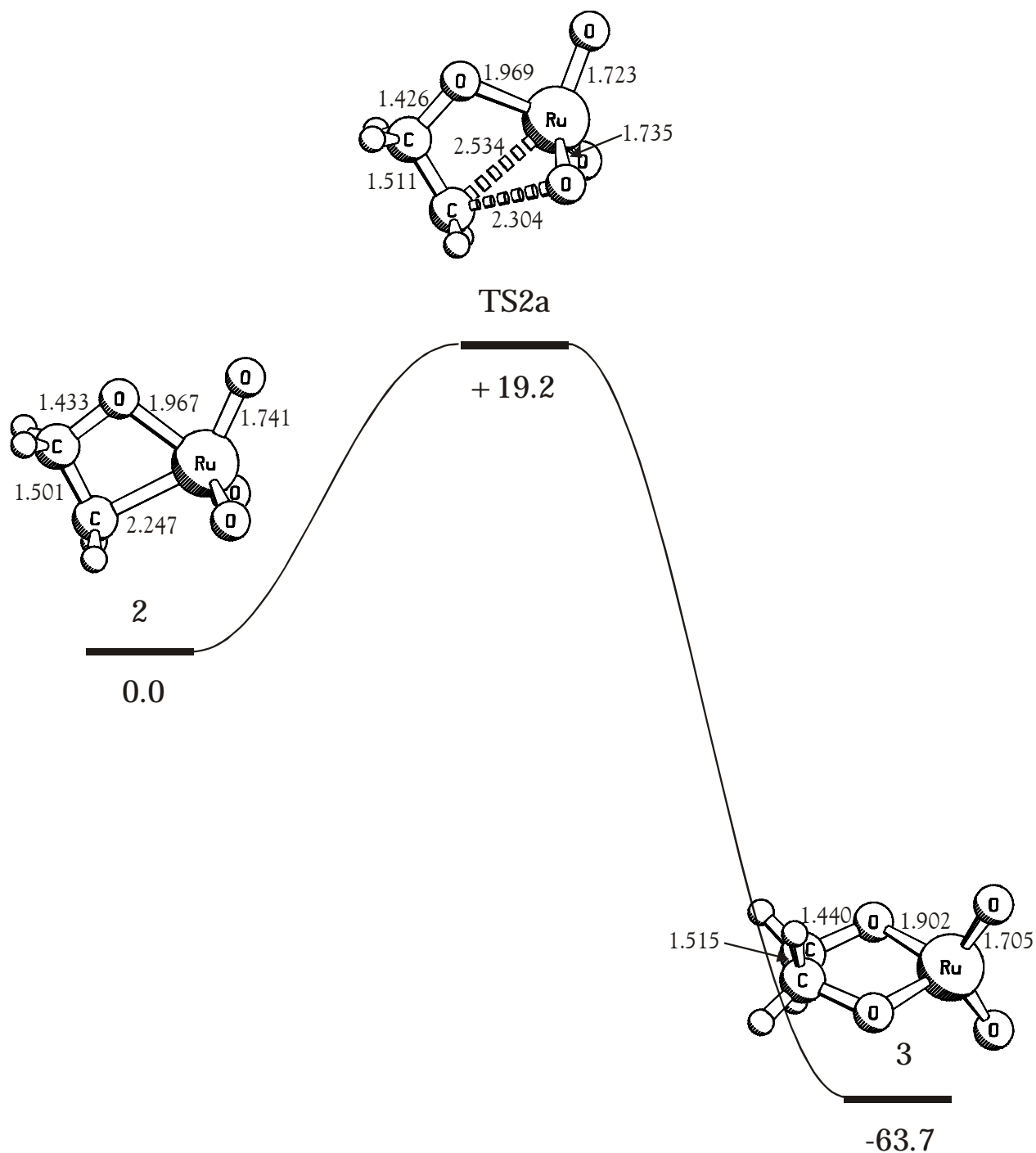
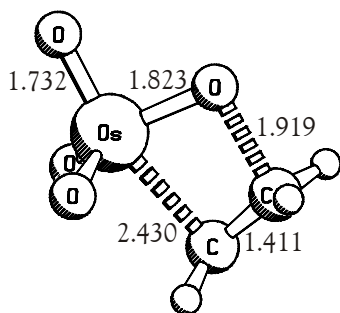
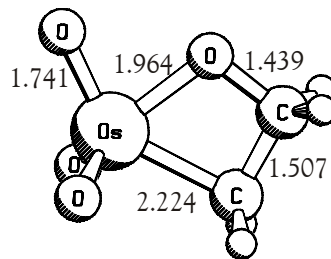


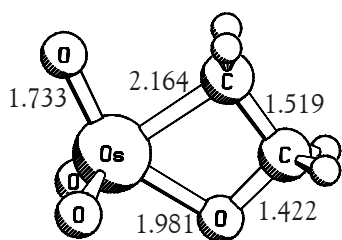
Abbildung 7.6: Auf B3LYP/II-Niveau berechnetes Energieprofil der Umlagerung des Trioxo-Rutheniumoxetans (**2**) zu Dioxo-Rutheniumdioxolan (**3**). Bindungslängen in Å, Energien in kcal/mol bezüglich des Edukts (**2**).



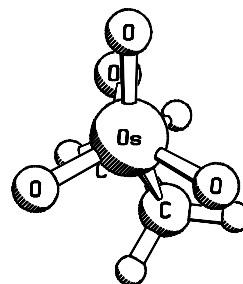
TS20 (+44.0)



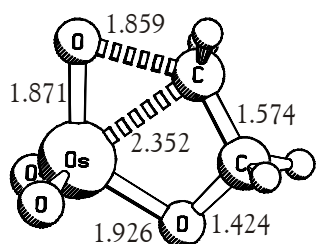
19 (+8.0)



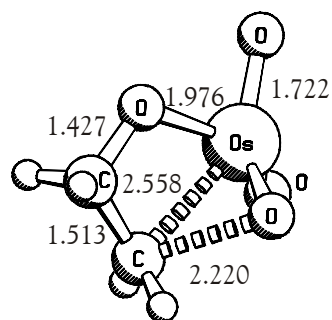
19a (+5.0)



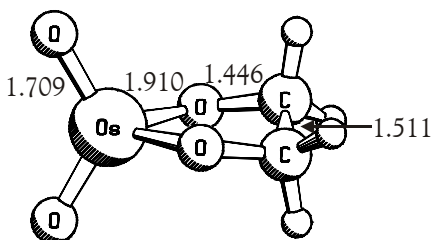
TS21 (+8.2)



TS22 (+52.9)



TS22a (+36.2)



4 (-32.3)

Abbildung 7.7: Optimierte Geometrien der Minima und Übergangszustände der [2+2]-Addition von Ethylen an OsO_4 und Umlagerung zu Dioxo-Osmiumdioxolan auf dem B3LYP/II-Niveau. Bindungslängen in Å, Energien in kcal/mol bezogen auf die Ausgangsverbindungen OsO_4 und Ethylen.

7.1.2 [3+ 2]-Cycloaddition

Im Gegensatz zur [2+2]-Addition verläuft die Addition nach dem [3+2]-Mechanismus nahezu barriereelos. Der Übergangszustand (**TS3**) liegt nur 3.1 kcal/mol oberhalb der Edukte und ist C_{2v} -symmetrisch. Wie Abbildung 7.8 zeigt, handelt es sich hierbei strukturell um einen frühen Übergangszustand. Die Ru-O-Bindungen sind nur geringfügig aufgeweitet und die C-C-Bindungslänge des Ethylens von 1.362 Å entspricht fast dem Gleichgewichtsabstand auf diesem Rechenniveau von 1.331 Å. Das gebildete Dioxo-Rutheniumdioxolan (**3**) hat eine nahezu tetraedrische Struktur, in der die Oxo-Ru-Oxo und die Dioxolan-Ebene einen rechten Winkel einschließen. Der Dioxolanring ist allerdings nicht gänzlich planar, da die beiden Sauerstoffe etwas nach oben bzw. nach unten aus der Ebene heraustreten, was auch zu einer leichten Verdrehung der C_2H_4 -Einheit führt. Die Bindungslängen sind dagegen für alle analogen Bindungen identisch und nur eine leichte Winkelveränderung der Wasserstoffatome, die durchaus ein Artefakt der Rechenmethode sein kann, verhindert die Klassifizierung der Symmetrie als C_2 . Die berechneten Bindungslängen der Oxo-Ruthenium-Bindungen liegen im Bereich experimentell beobachteter Ru=O-Bindungslängen von 1.718(5) Å und 1.705(7) Å in trans-[RuO₂(tmtacpd)][ClO₄]₂ (tmtacpd = 1,5,9,13-tetramethyl-1,4,8,12-tetra-azacyclopentadecan)¹⁷² und 1.709(4) Å in trans-[N(PPh₃)₂]₂[RuO₂Cl₄]¹⁷³.

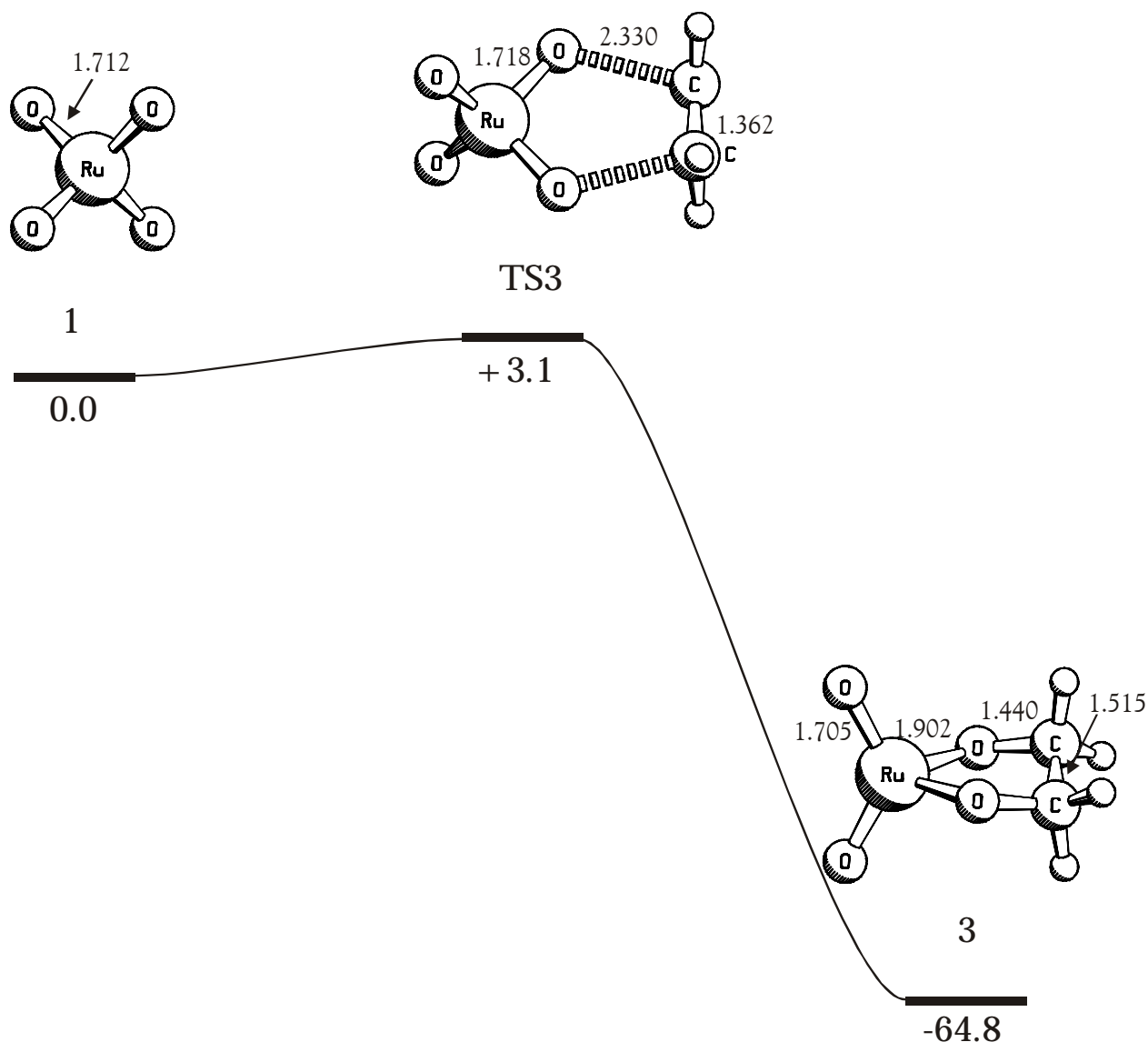


Abbildung 7.8: Energieprofil (B3LYP/II) der [3+2]-Cycloaddition von Ethylen an Rutheniumtetroxid (**1**). Energien in kcal/mol relativ zum Edukt, Bindungslängen in Å.

Der Vergleich des Energieprofils mit dem des Osmiumtetroxids zeigt eine leichte Verringerung der Aktivierungsbarriere für das Rutheniumsystem von 5.0 kcal/mol¹⁷⁰ auf 3.1 kcal/mol, während die Gesamtreaktion deutlich exothermer verläuft. Für das Osmiumdioxolan wurde auf QCISD(T)-Niveau eine relative Energie von -16.7 kcal/mol bezüglich der Edukte berechnet¹⁷⁴, während es für Rutheniumdioxolan (**3**) -64.8 kcal/mol sind. Die oben erwähnte Arbeit von Norrby, Kolb und Sharpless enthält auch die relative Energie des

Rutheniumdioxolans bezüglich der Edukte. Sie liegt mit -55.2 kcal/mol etwas höher¹⁶⁹ als hier. Leider fehlen in dieser Arbeit die Geometriedaten der Struktur.

Aufgrund der nahezu tetraedrischen Struktur des Dioxo-Ruthenium(VI)-dioxolans (**3**) ist der Komplex auch als high-spin-Verbindung mit einem Triplett-Grundzustand denkbar. Auch dieser ist ein Minimum auf der Potentialhyperfläche, liegt allerdings um 14.5 kcal/mol höher als der des Singulets.

Der Vergleich der zwei möglichen Additionswege zeigt sowohl für Ruthenium als auch für Osmium einen deutlichen Unterschied in der Aktivierungsenergie. Dies widerspricht der Vermutung, dass beide Mechanismen im Reaktionsablauf in Konkurrenz stehen und die Bevorzugung des einen über den anderen temperaturabhängig ist.

7.2 Reaktionen des Metalladioxolans

Experimentell wird bei der Synthese von *cis*-Diolen mit Osmiumtetroxid das entstandene Dioxo-Osmiumdioxolan (**4**) hydrolytisch aufgearbeitet. Das bedeutet, die Reaktion bleibt auf der Stufe des Dioxolans stehen. Im Falle des Rutheniumsystems ist eine solche Zwischenstufe bisher nicht beobachtet worden. Bereits bei Raumtemperatur läuft die Reaktion bis zu den Spaltungsprodukten. Daher sollte eine folgende Spaltungsreaktion der C-C-Bindung in diesem Falle kinetisch weniger stark gehindert sein, als mit Osmium. Die höhere Stabilität des Dioxo-Rutheniumdioxolans bezüglich der Edukte liefert bei der Entstehung auch mehr freiwerdende Energie für einen nachfolgenden Spaltungsschritt.

7.2.1 C-C-Bindungsspaltung an Dioxo-Rutheniumdioxolan

Ein entsprechender Übergangszustand für die Spaltung des Dioxo-Metalladioxolans konnte sowohl für Ruthenium als auch für Osmium gefunden werden. Für den Rutheniumkomplex ist, wie in Abbildung 7.9 gezeigt, eine

hohe Aktivierungsbarriere von 49.3 kcal/mol zu überwinden und die Bildung der Spaltungsprodukte ist um 20.7 kcal/mol endotherm. Die Aktivierungsenergie erklärt sich durch die strukturelle Reorganisation, die ausgehend vom symmetrischen Dioxo-Rutheniumdioxolan (**3**) zum unsymmetrischen Übergangszustand notwendig ist. Die beiden Dioxolan-Sauerstoffatome weisen deutlich unterschiedliche Bindungslängen zum Metallzentrum auf und die Berechnung der intrinsischen Reaktionskoordinate zeigt eine Ablösung eines Formylfragmentes, welches sich nachfolgend um etwa 180° dreht, um sich durch Wasserstoffbrückenbindungen zu dem koordinierten Formylfragment zu stabilisieren. Im Übergangszustand beobachtet man eine Drehung der beiden Oxo-Liganden in Richtung der ehemaligen Ringebene, während diese an den beiden Sauerstoffatomen einknickt, um die Drehung des zuerst abgespaltenen Formylfragmentes zu unterstützen.

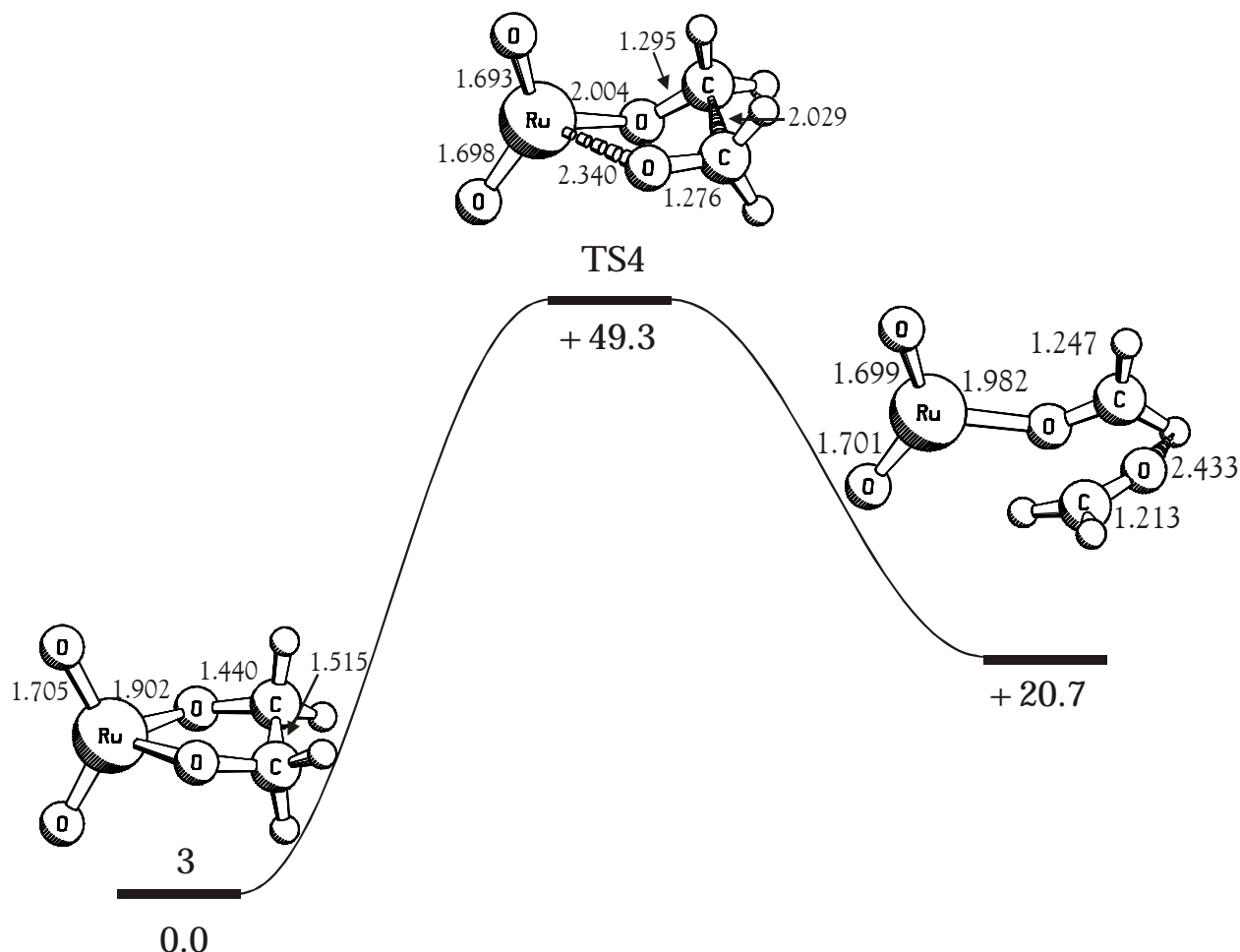


Abbildung 7.9: Auf B3LYP/II-Niveau berechnetes Energieprofil der C-C-Bindungsspaltung an Dioxo-Rutheniumdioxolan. Energien in kcal/mol relativ zum Edukt (**3**), Bindungslängen in Å.

Das Energieprofil für die gleiche Reaktion des Osmiumkomplexes ist in Abbildung 7.10 gezeigt. Für den Übergangszustand muss die gleiche strukturelle Reorganisation durchgeführt werden, die auch schon am Rutheniumkomplex zu einer hohen Aktivierungsbarriere geführt hat. Die Produkte liegen energetisch nur 17.6 kcal/mol unterhalb des Übergangszustandes. Daher ist die Gesamtreaktion um 40.8 kcal/mol deutlich endotherm.

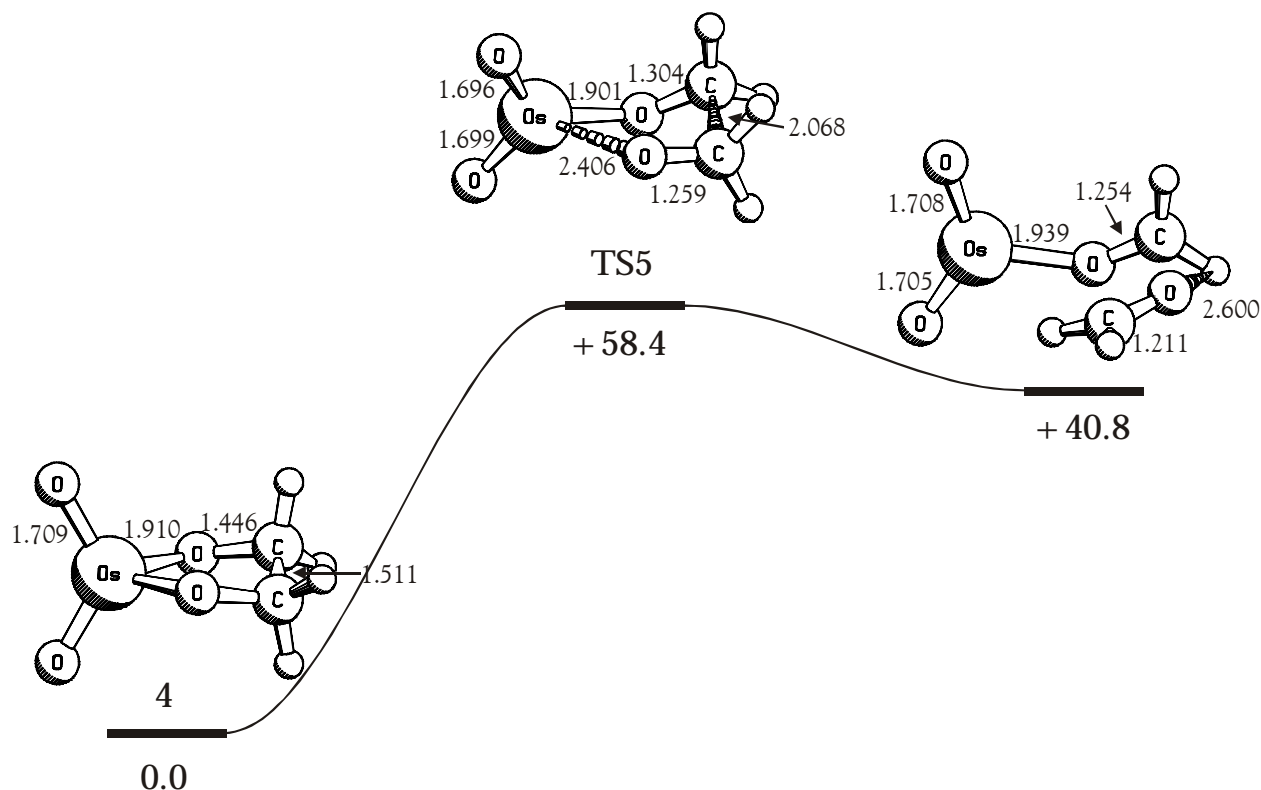


Abbildung 7.10: Energieprofil (B3LYP/II) der C-C-Bindungsspaltung an Dioxo-Osmiumdioxolan (**4**). Energien in kcal/mol, Bindungslängen in Å.

Im Vergleich der relativen Energien liegt der Übergangszustand für das Osmium (**TS5**) bezüglich der Metalladioxolane mit 58.4 kcal/mol noch etwas ungünstiger als **TS4** mit 49.3 kcal/mol. Bezüglich der Ausgangsverbindungen ist für die C-C-Bindungsspaltung mit Osmiumtetraoxid eine Aktivierungsbarriere von 27.2 kcal/mol zu überwinden, während **TS4** immer noch 14.3 kcal/mol günstiger als die Edukte liegt.

Damit lässt sich zwar argumentieren, dass aufgrund der milden Reaktionsbedingungen die Spaltung des Dioxo-Rutheniumdioxolans (**3**) wesentlich leichter ablaufen wird, da sich die gesamte, zur Spaltung der C-C-Bindung notwendige Aktivierungsenergie durch dessen Bildung aufbringen

lässt und eine Aktivierung von 27.2 kcal/mol für die Reaktion des Dioxo-Osmiumdioxolans (**4**) nahezu ausgeschlossen werden kann. Jedoch sind in beiden Fällen die Produkte in der Gasphase energetisch ungünstiger als die Ausgangskomplexe und auch in diesem Punkt ist die Bindungsspaltung am Osmiumkomplex (**4**) wesentlich stärker benachteiligt als am Rutheniumkomplex (**3**). Es soll aber in den folgenden Kapiteln gezeigt werden, dass es wesentlich schlüssigere Erklärungen für die unterschiedlichen Reaktionsweisen der beiden Metalle gibt.

In Tabelle 7.1 sind die wichtigsten Daten der bisher beschriebenen Verbindungen zusammengefasst. Neben den Gesamtenergien sind auch die Nullpunktsschwingungskorrekturen angegeben. Die Einordnung der gefundenen stationären Punkte in Minima und Sattelpunkte erster Ordnung erfolgte durch Frequenzrechnung. Durch eine anschließende IRC-Rechnung konnten die gefundenen Übergangszustände eindeutig den angrenzenden Minima zugeordnet werden.

Verbindung	Symmetrie	Ruthenium		Osmium	
		E_{tot}	ZPE	E_{tot}	ZPE
MO_4	T_d	-394.64240	7.88	-391.93618	8.12
TS1, TS20	C_1	-473.15984	40.51	-470.45192	41.55
2, 19	C_1	-473.23004	42.86	-470.50933	43.52
2a, 19a	C_1	-473.23253	42.95	-470.51405	43.42
TS19, TS21	C_1	-473.22981	42.95	-470.50897	43.48
TS2, TS22	C_1	-473.19572	42.27	-470.43765	42.63
TS2a, TS22a	C_1	-473.19942	41.88	-470.46424	42.43
TS3, TS23	C_{2v}	-473.22512	41.49	-470.51411	42.04
3, 4	C_1	-473.33154	44.63	-470.57343	44.92
TS4, TS5	C_1	-473.25261	41.25	-470.48041	41.61
C_2H_4	D_{2h}	-78.58582	32.15	-78.58582	32.15

Tabelle 7.1: Mit B3LYP/II berechnete Gesamtenergien E_{tot} (Hartree) und Nullpunktsschwingungskorrekturen ZPE (kcal/mol).

Neben der direkten Spaltung gibt es noch einige weitere denkbare Möglichkeiten des Fortganges der Reaktion. Experimentell arbeitet man in

polaren und unpolaren Lösungsmitteln, jedoch immer in Anwesenheit von Wasser. Auch sind ständig Oxidationsmittel in Form von unreaktiertem Metalltetraoxid, Luftsauerstoff oder Co-Oxidantien präsent. Dies macht die Formulierung einer Reoxidation auf die Oxidationsstufe +VIII ebenso möglich, wie die Addition einer weiteren Olefinkomponente.

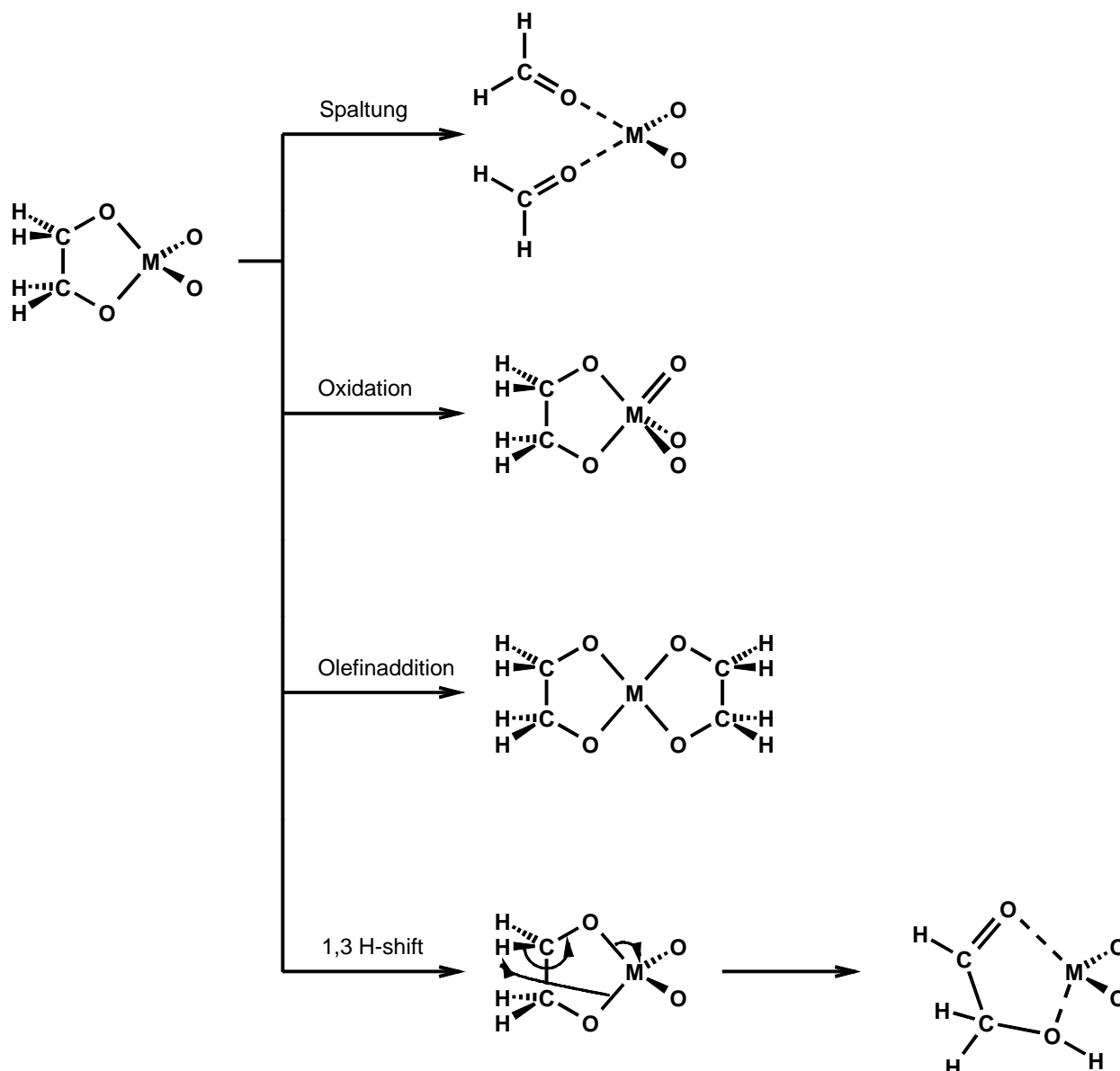


Abbildung 7.11: Mögliche Reaktionswege, ausgehend vom intermediären Metalladioxolan.

Neben den Spaltungsprodukten wurden experimentell bisher nur die formell durch 1,3 H-Shift entstehenden α -Ketole und bityklische Ruthenium(VI)diester beobachtet¹⁷⁵. Während die Ketole direkt aus dem Metalladioxolan entstehen können, gibt es für die Diester zwei alternative

Reaktionswege. Zum Einen die Oxidation des Metalls von Oxidationsstufe +VI auf +VIII und anschließende Addition einer zweiten Olefinkomponente, zum anderen die gleichen Reaktionen in umgekehrter Reihenfolge. Die verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten des Metalladioxolans sollen in den nachfolgenden Kapiteln im Einzelnen untersucht und miteinander verglichen werden.

7.2.2 Oxidation

In Anwesenheit eines Co-Oxidationsmittels ist anzunehmen, dass intermediär auftretende Spezies niedriger Oxidationsstufen wieder unter Sauerstoffübertragung auf höhere Oxidationsstufen reoxidiert werden. Für das Dioxo-Rutheniumdioxolan ist das Produkt der Oxidation das Trioxo-Rutheniumdioxolan (**5**). Dieser Ruthenium(d^0)-Komplex zeigt wieder eine verzerrte trigonal bipyramidale Struktur, die bei fünffach koordinierten Spezies meistens gegenüber der quadratischen Pyramide bevorzugt wird. Die beiden axialen Liganden, ein Oxoligand und ein Sauerstoff des Dioxolanringes, sind dabei deutlich weiter vom Metallzentrum entfernt als ihre äquatorialen Äquivalente. In beiden Fällen liegt die Bindungsaufweitung bei etwa 0.2 Å. Der Winkel am Ruthenium zwischen den beiden axialen Liganden beträgt dabei 154.7° , während die äquatorialen Liganden mit Ruthenium einen Diederwinkel von 8.9° bilden. Ähnlich starke Verzerrungen der Symmetrie sind bereits in Röntgenstrukturanalysen von oktaedrischen Komplexen des Rutheniums¹⁷⁶ und Osmiums¹⁷⁷ beobachtet worden.

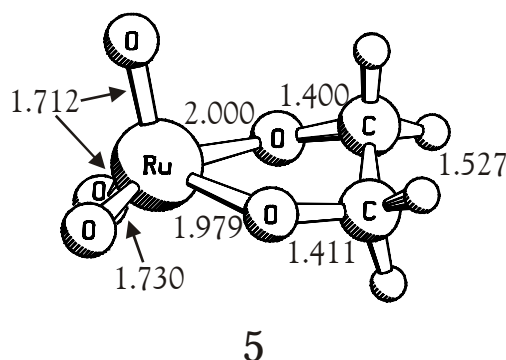


Abbildung 7.12: Oxidationsprodukt Trioxo-Ruthenium(VIII)dioxolan (**5**). Bindungslängen in Å.

Im Vergleich mit dem Dioxo-Ruthenium(VI)dioxolan (**3**) sticht besonders die deutliche Aufweitung der Bindung des Rutheniums zu den Dioxolan-Sauerstoffatomen um 0.1 bzw. 0.08 Å ins Auge. Weiterhin führt die Einführung des zusätzlichen Oxoliganden zu einer Asymmetrie der Dioxolan-Sauerstoffatome.

Bezüglich der Edukte liegt das Oxidationsprodukt (**5**) bei -58.6 kcal/mol. Damit ist die Reaktion $\text{RuO}_4\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{RuO}_5\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$ um 6.2 kcal/mol stärker endotherm.

Während der Optimierungen des Trioxo-Rutheniumdioxolans aus verschiedenen Startgeometrien wurde eine andere, ähnliche Struktur mit einem Peroxo- anstelle zweier Oxo-Liganden gefunden. Dieses Oxo-Peroxo-Ruthenium(VI)dioxolan (**6**) ist energetisch mit -74.1 kcal/mol bezüglich der Edukte um 15.5 kcal/mol stabiler als die obige Verbindung. Eine Teilnahme am katalytischen Zyklus hängt allerdings von der Aktivierungsenergie eines möglichen Übergangszustandes zwischen den beiden Verbindungen ab, da zuerst die Übertragung eines Oxo-Liganden erfolgen muss, bevor daraus ein Peroxo-Ligand gebildet werden kann. Sollte ein solcher Übergangszustand existieren, so läge er an einem Kreuzungspunkt mehrerer Potentialhyperflächen, da er sicherlich einen anderen elektronischen Zustand als Edukt und Produkt hat. Bei solchen Strukturen ist es wahrscheinlich, dass angeregte elektronische Zustände in den Grundzustand mischen. In diesem Fall lassen sie sich mit nur einer Determinante nicht beschreiben und es ist daher unmöglich, den Übergangszustand mit der hier verwendeten Methode aufzufinden.

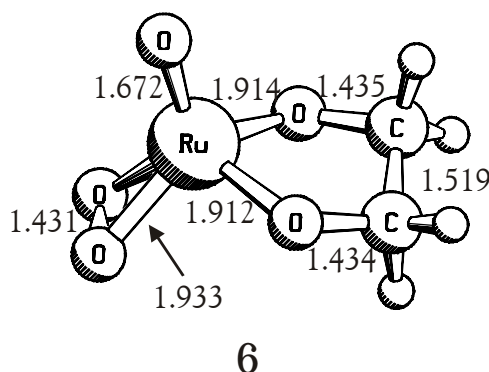


Abbildung 7.13: Oxo-Peroxo-Ruthenium(VI)dioxolan, Bindungslängen in Å.

Die in Abbildung 7.13 gezeigte Verbindung hat trotz der Fünffachkoordination am Ruthenium eher Tetraederstruktur, wobei der Peroxo-Ligand eine Ecke des Tetraeders besetzt. Dies lässt sich sehr gut an den Bindungslängen der beiden Ruthenium-Dioxolan-Sauerstoffbindungen sehen, welchen die im Trioxokomplex beobachtete asymmetrische Bindungsaufweitung gänzlich fehlt.

7.2.3 Olefinaddition

Der dritte mögliche Reaktionsschritt des Dioxo-Rutheniumdioxolans ist die Addition einer weiteren Olefinkomponente zu einer Bisdioxolan-Ruthenium(IV)-Spezies. Für diese Addition konnte trotz umfangreicher Bemühungen kein Übergangszustand optimiert werden. Da das Produkt jedoch ein Minimum auf der Potentialhyperfläche darstellt, wurde vermutet, dass die Addition ein vollkommen barriereloser Vorgang ist. Um diese Vermutung zu prüfen, wurden ausgehend vom Energieminimum 50 Energieberechnungen durchgeführt, bei denen jeweils der Abstand des Rutheniums zum Mittelpunkt der C-C-Bindung um 0.05 Å erhöht wurde. Dabei zeigt sich, dass im Bereich von 2.7 bis 5.2 Å ein kontinuierlicher Anstieg der Energie zu beobachten ist. Demnach ist tatsächlich die Addition eines zweiten Olefins im Rahmen der verwendeten theoretischen Methode ein barriereloser Vorgang. In Lösung sieht die Situation vermutlich etwas anders aus: Der koordinativ ungesättigte Komplex (**7**) wird wahrscheinlich durch Lösungsmittelmoleküle stabilisiert, deren Verdrängung sicherlich zu einer gewissen Aktivierungsbarriere führt. Dieses Ergebnis hat dennoch weitreichende Folgen für die Interpretation des Reaktionsmechanismus.

Ein barriereloser Vorgang wird auch in Lösung schnell und irreversibel ablaufen. Daher hat die gefundene Struktur (**7**) einen großen Anteil am Reaktionsverlauf des katalytischen Zyklus. Sie wird zumindest ständig in gewissen Anteilen präsent sein und daher mit hoher Wahrscheinlichkeit auch an der Reaktion teilnehmen. Welche Rolle sie dabei spielt, wird sich nach der Betrachtung der weiteren Strukturen im Umfeld des Reaktionsmechanismus erschließen.

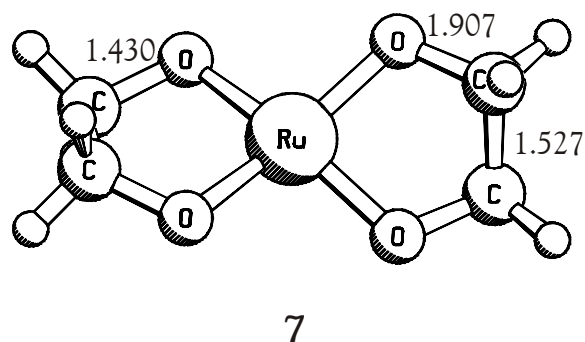


Abbildung 7.14: Berechnete Struktur der Singulett-Konfiguration des Rutheniumbisdioxolans. Bindungslängen in Å.

Die gefundene Struktur wurde auf der Singulett-Hyperfläche optimiert und stellt dort auch ein Minimum dar. Bei Ruthenium in der Oxidationsstufe IV in nahezu tetraedrischer Umgebung kann jedoch kaum eine Ligandenfeldaufspaltung erwartet werden, die eine Paarung der Elektronenspins erzwingt. Daher wurde die gleiche Struktur zusätzlich auf der Triplett- und Quintett-Hyperfläche optimiert. In beiden Fällen finden sich Minima, die stabiler als das Singulett sind. Das Triplett **7a** erweist sich dabei mit -7.5 kcal/mol als die stabilste Konfiguration, während das Quintett **7b** mit -5.6 kcal/mol in der Mitte liegt. Die Strukturen sind dabei nicht eindeutig einer Symmetrieklasse zuzuordnen. Die Diederwinkel der Sauerstoffe unterscheiden sich in allen drei Konfigurationen nur wenig und betragen zwischen 27.9 und 28.6°. Zur Illustration ist die Geometrie der Quintett-Konfiguration (**7b**) in Abbildung 7.16 in der Seitenansicht dargestellt.

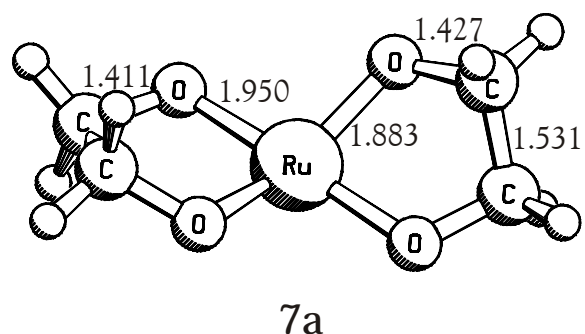


Abbildung 7.15: Berechnete Struktur der Triplett-Konfiguration des Rutheniumbisdioxolans.

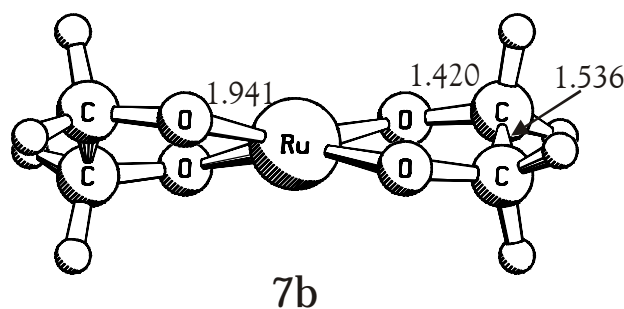
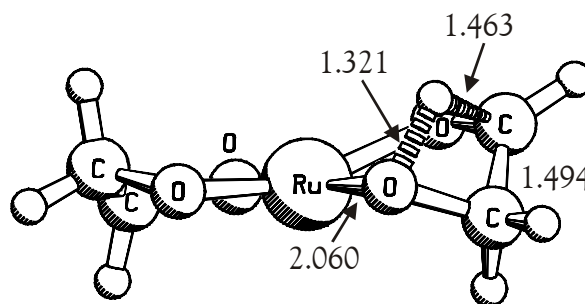


Abbildung 7.16: Optimierte Geometrie der Quintett-Konfiguration des Rutheniumbisdioxolans.

Bezüglich der Edukte ist das Triplet des Ruthenium(IV)bisdioxolans (**7a**) um 94.8 kcal/mol stabiler und damit das stabilste Reaktionsprodukt des Dioxo-Rutheniumdioxolans (**3**).

7.2.4 1,3-H-Shift

In den Arbeiten von Donato Sica und Mitarbeitern^{136,146,147,151,153,154,175} wird als Mechanismus für die Bildung der erhaltenen α -Ketole die Hydrolyse des Dioxolanringes mit nachfolgender Oxidation einer Hydroxygruppe postuliert. Eine andere Variante ist eine 1,3-Wasserstoffverschiebung, wie sie in Abbildung 7.17 gezeigt ist, mit nachfolgender Ablösung vom Zentralmetall. Die Bildung eines Ketols wird im Produktspektrum nur bei Abwesenheit eines Co-Oxidationsmittels in einer protisch polaren Lösung beobachtet. Dies sind jedoch genau die Bedingungen, die auch eine Wasserstoffverschiebung begünstigen. Dabei können Lösungsmittelmoleküle als Mittler oder Transporter dienen und so die Aktivierungsbarriere eines entsprechenden Übergangszustandes stark herabsetzen.



TS6

Abbildung 7.17: Berechneter Übergangszustand der 1,3-Wasserstoffverschiebung an Rutheniumbisdioxolan. Bindungslängen in Å auf dem B3LYP/II-Niveau.

Der in Abbildung 7.17 gezeigte Übergangszustand **TS6** für die lösungsmittelfreie Reaktion in der Gasphase benötigt eine Aktivierungsenergie von 33.0 kcal/mol. Damit tritt die Reaktion in Abwesenheit eines Co-Oxidationsmittels als Konkurrenzreaktion zur direkten Hydrolyse oder Weiterreaktion des Dioxo-Rutheniumdioxolans (**3**) auf.

7.2.5 Vergleich mit Osmium und Zusammenfassung

Zum Vergleich mit der alternativen Reaktion eines Olefins mit Osmiumtetraoxid wurden die in den letzten drei Kapiteln vorgestellten Produkte der Oxidation und der Olefinaddition mit Osmium gesucht.

Die in Abbildung 7.18 gezeigte Struktur des Trioxo-Osmiumdioxolans (**8**) zeigt dabei ähnliche Merkmale wie die analoge Rutheniumverbindung. Zwei Oxoliganden haben mit 1.717 Å etwas kürzere Bindungen zum Zentralatom als der dritte mit 1.730 Å. Auch die beiden Dioxolan-Sauerstoffe haben mit 1.959 Å und 1.974 Å unterschiedliche Bindungslängen zu Osmium, wobei die Bindungsaufweitung im Vergleich zum Dioxo-Osmiumdioxolan (**4**) etwas geringer ausfällt. Die Verzerrung des Komplexes aus einer idealen trigonal bipyramidalen Struktur ist dem Trioxo-Rutheniumdioxolan (**5**) sehr ähnlich. Die beiden axialen Liganden schließen einen Winkel von 155.1° ein, während die äquatorialen Liganden mit Osmium einen Diederwinkel von 8.5° bilden.

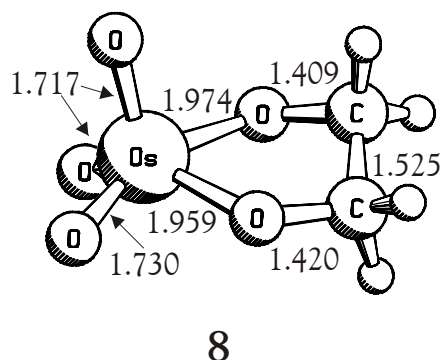


Abbildung 7.18: Berechnetes Energieminimum von Trioxo-Osmiumdioxolan. Bindungslängen in Å.

Energetisch ist die Oxidation von **4** zu **8** mit -27.5 kcal/mol ein stark exothermer, unter den herrschenden Reaktionsbedingungen irreversibler Vorgang. Das Trioxo-Osmiumdioxolan (**8**) ist mit -55.6 kcal/mol bezüglich der Edukte ein ähnlich stabiler Komplex wie die analoge Rutheniumverbindung.

Im Gegensatz dazu ist der Oxo-Peroxo-Osmium(VI)dioxolankomplex (**9**) wesentlich instabiler. Mit -30.3 kcal/mol bezüglich der Edukte ist die Bildung eines Peroxo-Liganden aus zwei Oxofunktionen ein um 25.3 kcal/mol endothermer Vorgang. Die Beteiligung am katalytischen Zyklus kann für das Osmium daher ausgeschlossen werden.

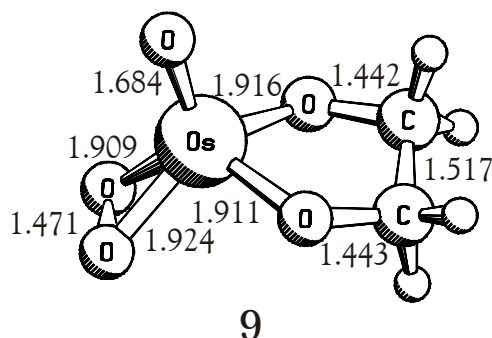


Abbildung 7.19: Berechnete Struktur von Oxo-Peroxo-Osmiumdioxolan. Bindungslängen in Å.

Die Addition eines Olefins an **4** liefert auch für Osmium ein stabiles Metalla(IV)bisdioxolan (**10**). Späte Übergangsmetalle bevorzugen in ihren Komplexen im allgemeinen low-spin-Konfigurationen. Im Falle des Osmiumbisdioxolans ist das Triplett (**10a**) nur um 1.7 kcal/mol stabiler als das Singulett, während das Quintett (**10b**) um 9.9 kcal/mol instabiler ist. Der sehr geringe Singulett-Triplett-Abstand lässt Zweifel aufkommen, ob für den Osmiumkomplex tatsächlich die Triplett-Konfiguration den Grundzustand darstellt. Gerade das B3LYP-Funktional ist dafür bekannt, high-spin-Zustände gegenüber low-spin-Zuständen zu bevorzugen³². Vergleichsrechnungen mit dem BP86-Funktional kehren die relativen Stabilitäten um. Für den Rutheniumkomplex kann jedoch mit Sicherheit von einem Triplett-Grundzustand ausgegangen werden:

Konfigurationen des Metallabisdioxolans	Osmium		Ruthenium	
	B3LYP/II	BP86/II	B3LYP/II	BP86/II
Singulett	0.0	0.0	0.0	0.0
Triplett	-1.7	+1.3	-7.5	-4.5
Quintett	+9.9	+18.1	-5.6	+2.3

Tabelle 7.2: Relative Stabilitäten der möglichen Konfigurationen des Metalla(IV)bisdioxolans mit dem B3LYP- und dem BP86-Funktional. Energien in kcal/mol.

Strukturell sind die Strukturen ein Mittelweg zwischen einem tetraedrischen und einem quadratisch planaren Komplex. Insgesamt ist die Koordination des Metalls deutlich näher an der Planarität als beim Ruthenium, die Diederwinkel der Sauerstoffe betragen nur 14.4° bis 15.2°. Die Bildung des Komplexes aus Dioxo-Osmiumdioxolan und Olefin ist in jedem Falle leicht endotherm.

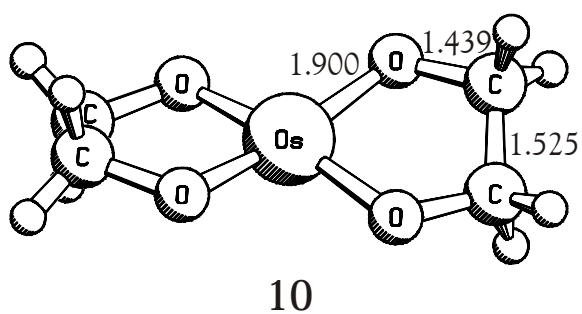


Abbildung 7.20: Optimierte Geometrie der Singulett-Konfiguration des Osmiumbisdioxolans. Bindungslängen in Å.

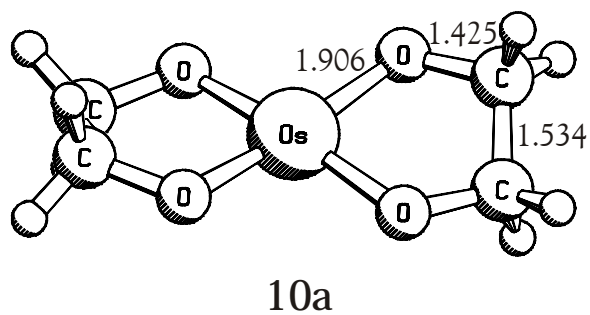


Abbildung 7.21: Optimierte Geometrie der Triplett-Konfiguration des Osmiumbisdioxolans. Bindungslängen in Å.

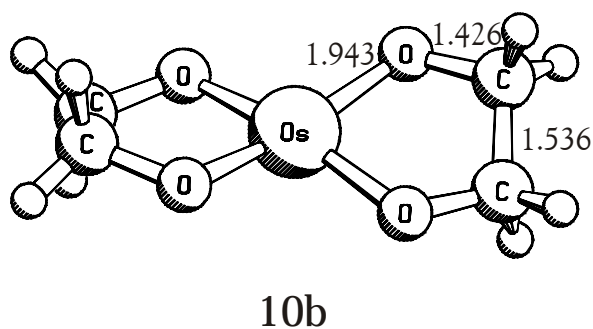


Abbildung 7.22: Optimierte Geometrie der Quintett-Konfiguration des Osmiumbisdioxolans. Bindungslängen in Å.

Der Vergleich der Gesamtenergien der drei Komplexe (**8**, **9** und **10**) zeigt einen Trend, welcher dem der analogen Rutheniumverbindungen genau entgegengesetzt ist. Während der Bisdioxolankomplex mit dem Metall in der Oxidationsstufe +IV mit nur -24.1 kcal/mol für Osmium der instabilste ist, ist er für Ruthenium mit Abstand der stabilste.

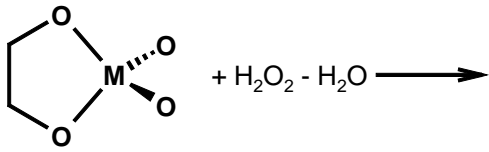
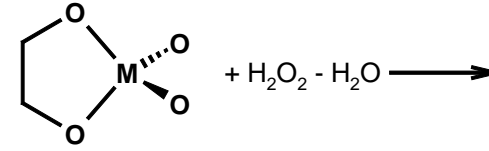
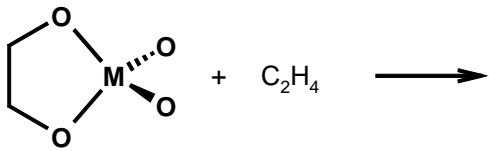
Reaktion	Ruthenium	Osmium
 $+ \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O} \longrightarrow$	+6.3 (+4.8)	-27.5 (-28.0)
 $+ \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O} \longrightarrow$	-9.2 (-10.5)	-2.0 (-2.7)
 $+ \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow$	-30.0 (-25.8) ^a	+0.8 (+1.8) ^a

Tabelle 7.3: Reaktionsenergien verschiedener Folgereaktionen der Dioxo-Metall-dioxolane. Werte in Klammer enthalten Nullpunktschwingungskorrekturen (ZPE). Energien in kcal/mol auf dem B3LYP/II-Niveau. ^a Metallabisdioxolan in der stabilsten Konfiguration (Triplett).

Die stark exotherme Reaktionsenergie und die fehlende Aktivierungsbarriere für die Addition eines Olefins an das Dioxo-Rutheniumdioxolan legen die Teilnahme dieser Strukturen am Reaktionspfad nahe. Mit dem Ruthenium(IV)bisdioxolan ist eine Zwischenstufe erreicht, aus der sämtliche bei der Rutheniumtetraoxid katalysierten Oxidation von Olefinen beobachteten Produkte entstehen können. Die Möglichkeit einer 1,3-H-Verschiebung zur Bildung von α -Ketolen wurde bereits in Kapitel 7.2.4 diskutiert. Offen bleibt weiterhin die Frage, wie es zur C-C-Bindungsspaltung unter oxidativen Bedingungen kommt. Nimmt eventuell doch das leicht endotherm gebildete Trioxo-Rutheniumdioxolan am Reaktionspfad teil? Um diese Frage zu klären, wurden für alle drei Produkte die Übergangszustände der C-C-Spaltungsreaktion gesucht.

7.3 Einfluss der Reaktionsprodukte auf die C-C-Bindungsspaltung

Nachdem im letzten Kapitel die möglichen Folgereaktionen des Dioxo-Metalladioxolans und deren Produkte vorgestellt wurden, wird im aktuellen Kapitel der Einfluss der Produkte auf die C-C-Bindungsspaltung untersucht. Dazu wurde zu jedem Produkt der Übergangszustand der direkten C-C-Spaltung gesucht. Alle hier vorgestellten Übergangszustandsoptimierungen wurden in C_1 -Symmetrie durchgeführt und durch exakte Berechnung der Hesse-Matrix als echte Sattelpunkte erster Ordnung verifiziert. Durch Analyse des Eigenvektors zum negativen Eigenwert der Hesse-Matrix wurde weiterhin die Zuordnung des Übergangszustandes zur gewünschten Reaktion überprüft. Teilweise wurden auch Berechnungen der intrinsischen Reaktionskoordinate (IRC) unternommen, wobei allerdings die Struktur des stationären Punktes nach der Fragmentation eines Moleküls in der Gasphase nur wenig aussagekräftig ist, da immer Addukte der Formaldehydfragmente an das Zentralmetall gebildet werden. In der Literatur werden oftmals solche Addukte für die beobachtete Abnahme der Reaktivität des Katalysators verantwortlich gemacht¹⁵². Andererseits lassen sich solche lockeren Addukte durch Lösungsmittelmoleküle unter experimentellen Bedingungen sehr gut stabilisieren, während eine solche Stabilisierung in der Gasphase völlig fehlt. Weiterhin wurden Energiebeiträge, die sich durch die Entropieerhöhung beim Zerfall eines Moleküls in drei Fragmente ergeben, in den folgenden Schemata nicht berücksichtigt.

7.3.1 Spaltung des Trioxo-Metalladioxolans

Der Reaktionsweg der Olefinaddition an das Tetraoxid mit nachfolgender Oxidation und C-C-Bindungsspaltung scheint auf den ersten Blick sehr plausibel zu sein. Die Ergebnisse des letzten Kapitels ließen jedoch aufgrund der endothermen Bildung der Trioxo-Zwischenstufe Zweifel an einem solchen Reaktionsverlauf aufkommen. Abbildung 7.23 zeigt, dass der Übergangszustand dieser Spaltung (**TS7**) nur eine Aktivierungsenergie von 16.5 kcal/mol benötigt. Dies ist eine drastische Reduzierung der Barriere gegenüber der direkten Bindungsspaltung ausgehend vom Dioxo-

Rutheniumdioxolan. Eine weitere Senkung der Aktivierungsbarriere ist durch die Berücksichtigung des Lösungsmiteleinflusses möglich und wird Gegenstand eines späteren Kapitels sein.

Da die Reaktion auch in der Gasphase ohne Einbeziehung entropischer Beiträge eine exotherme Reaktion ist, könnte dieser Reaktionsweg vielleicht doch eine Alternative zur Addition eines zweiten Olefins darstellen.

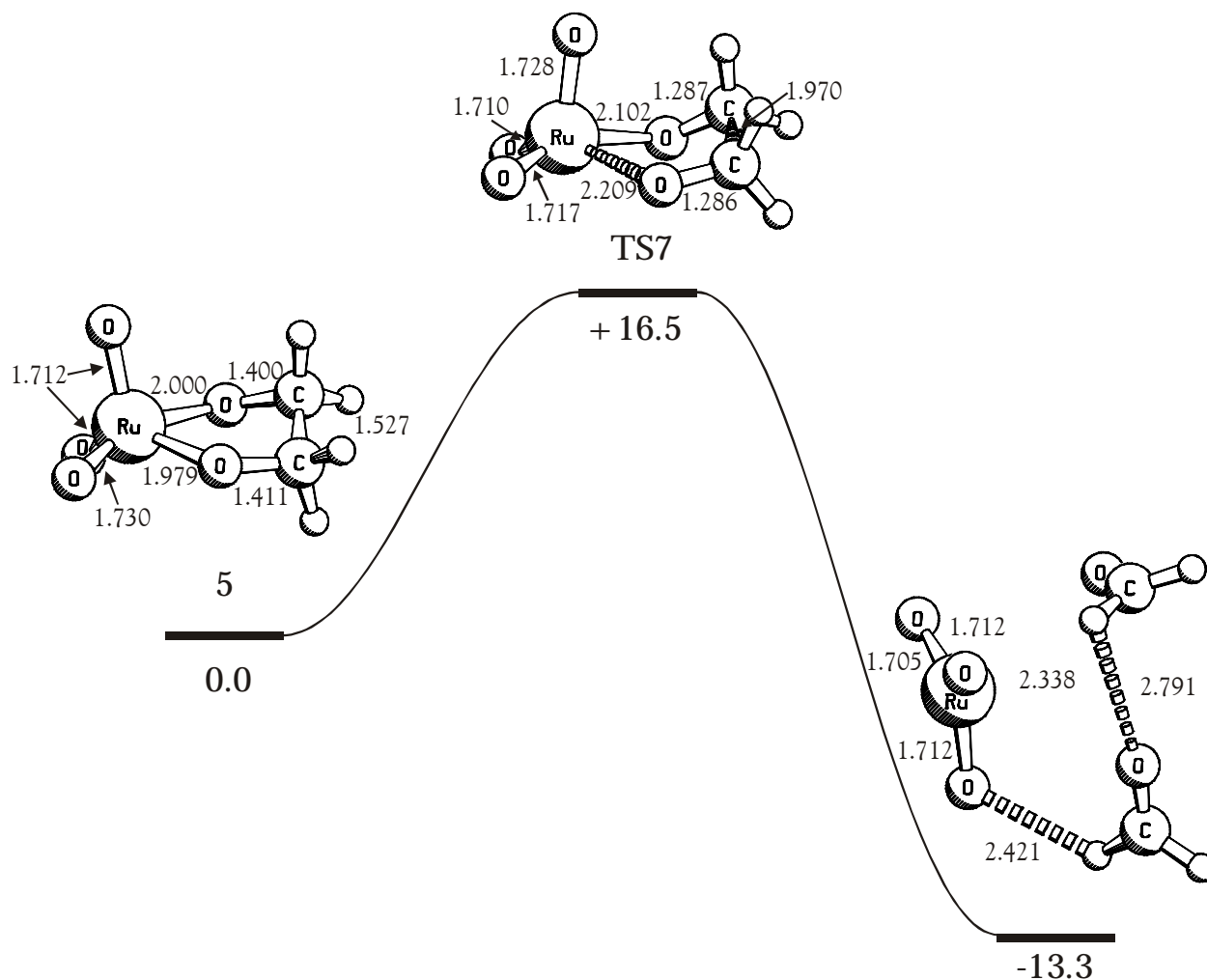


Abbildung 7.23: Berechnetes Reaktionsprofil der C-C-Bindungsspaltung an Trioxo-Rutheniumdioxolan (**5**). Bindungslängen in Å, Energien in kcal/mol relativ zum Edukt.

Auffällig ist der Unterschied der Bindungslängen der beiden Dioxolan-Sauerstoffatome zum Ruthenium. Die Betrachtung der Struktur führt zu der Annahme, dass zunächst das axiale Formaldehydfragment abgespalten wird, bevor das äquatoriale folgt. Die Berechnung der intrinsischen

Reaktionskoordinate zeigt, wie am Dioxo-Rutheniumdioxolan (**3**), zunächst eine Ablösung eines Formaldehydfragments, welches sich um 180° dreht, um Wasserstoffbrücken zu einem der Oxo-Sauerstoffe und dem zweiten Formaldehydfragment auszubilden. Erst in der letzten Phase dieses Vorgangs kommt es zur Ablösung des zweiten Formaldehydfragments.

Die gleiche Reaktion mit Osmium zeigt keinerlei Unterschiede der Os-O-Bindungs-längen im Übergangszustand. Es ist jedoch mit 29.1 kcal/mol eine wesentlich höhere Aktivierungsbarriere zu überwinden. Auch die relative Energie der Produkte macht klar, weshalb die Bindungsspaltung für Osmium wesentlich weniger favorisiert ist. Mit +4.4 kcal/mol ist die Fragmentierung des Dioxolanringes in zwei Formaldehydmoleküle und Osmiumtrioxid ein endothermer Prozess.

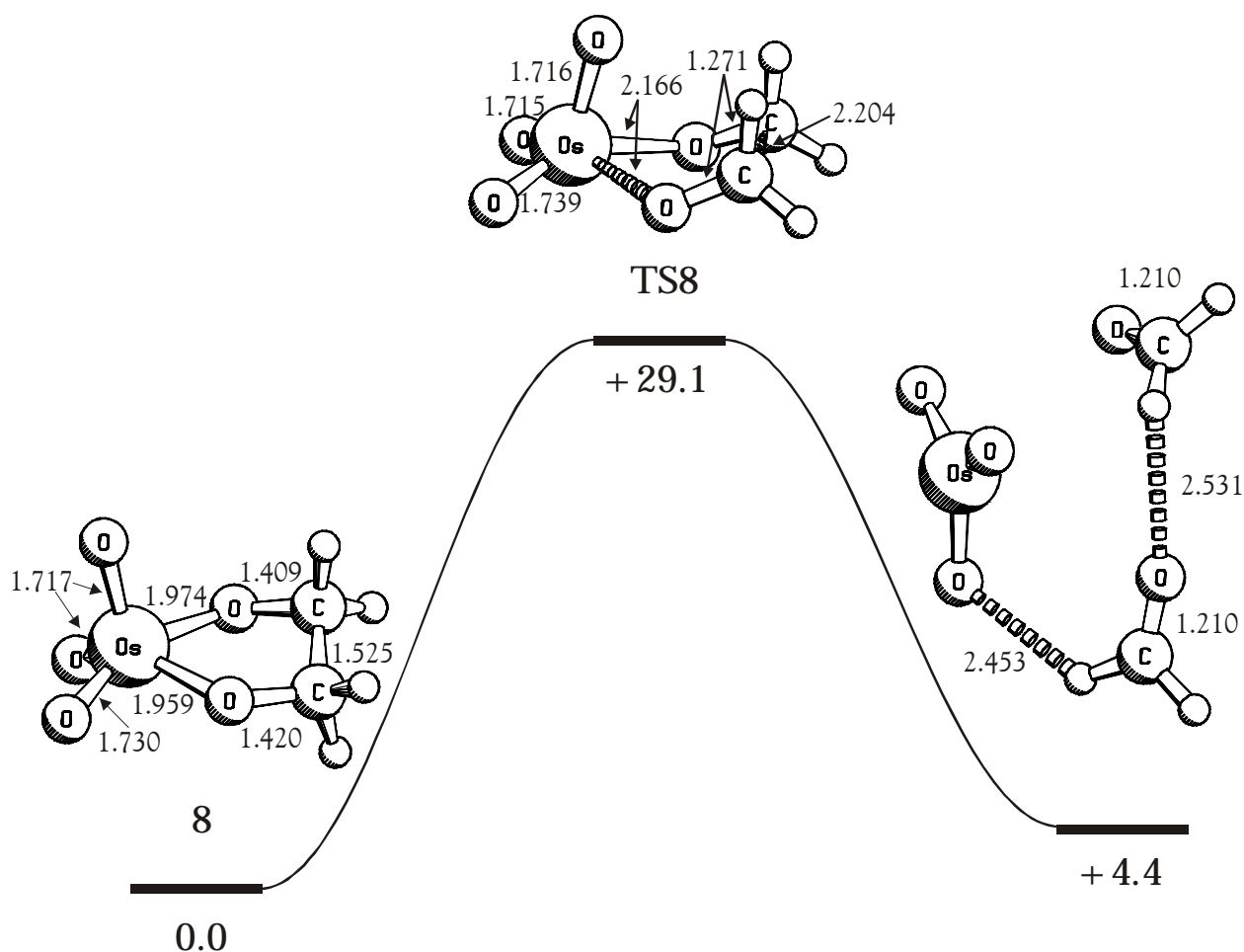


Abbildung 7.24: Berechnetes Reaktionsprofil der C-C-Bindungsspaltung an Trioxo-Osmiumdioxolan (**8**). Energien in kcal/mol, Bindungslängen in Å.

7.3.2 Spaltung des Oxo-peroxo-Rutheniumdioxolans

Die Beteiligung des Oxo-peroxo-Metalladioxolankomplexes (**6,9**) am Reaktionsverlauf erscheint nach den Ergebnissen von Kapitel 7.2.2 eher unwahrscheinlich. Zwar ist der Komplex für Ruthenium um 15.5 kcal/mol stabiler als der Trioxokomplex (**5**), muss jedoch in einem weiteren Schritt erst aus diesem gebildet werden. Für diese Umwandlung konnte kein Übergangszustand optimiert werden, dementsprechend bleibt die Aktivierungsbarriere unbekannt. Für das Osmium ist dieser Komplex um 25.3 kcal/mol instabiler als der vorausgehende Trioxokomplex. Eine Umwandlung des letzteren ist daher auszuschließen. Der Übergangszustand für die C-C-Bindungsspaltung (**TS9**) an diesem Komplex ist in Abbildung 7.25 dargestellt. Die hohe Aktivierungsbarriere und die endotherme Produktbildung sind weitere Argumente für den Ausschluss dieses Reaktionswegs, da energetisch wesentlich weniger aufwändige Reaktionspfade zur Verfügung stehen.

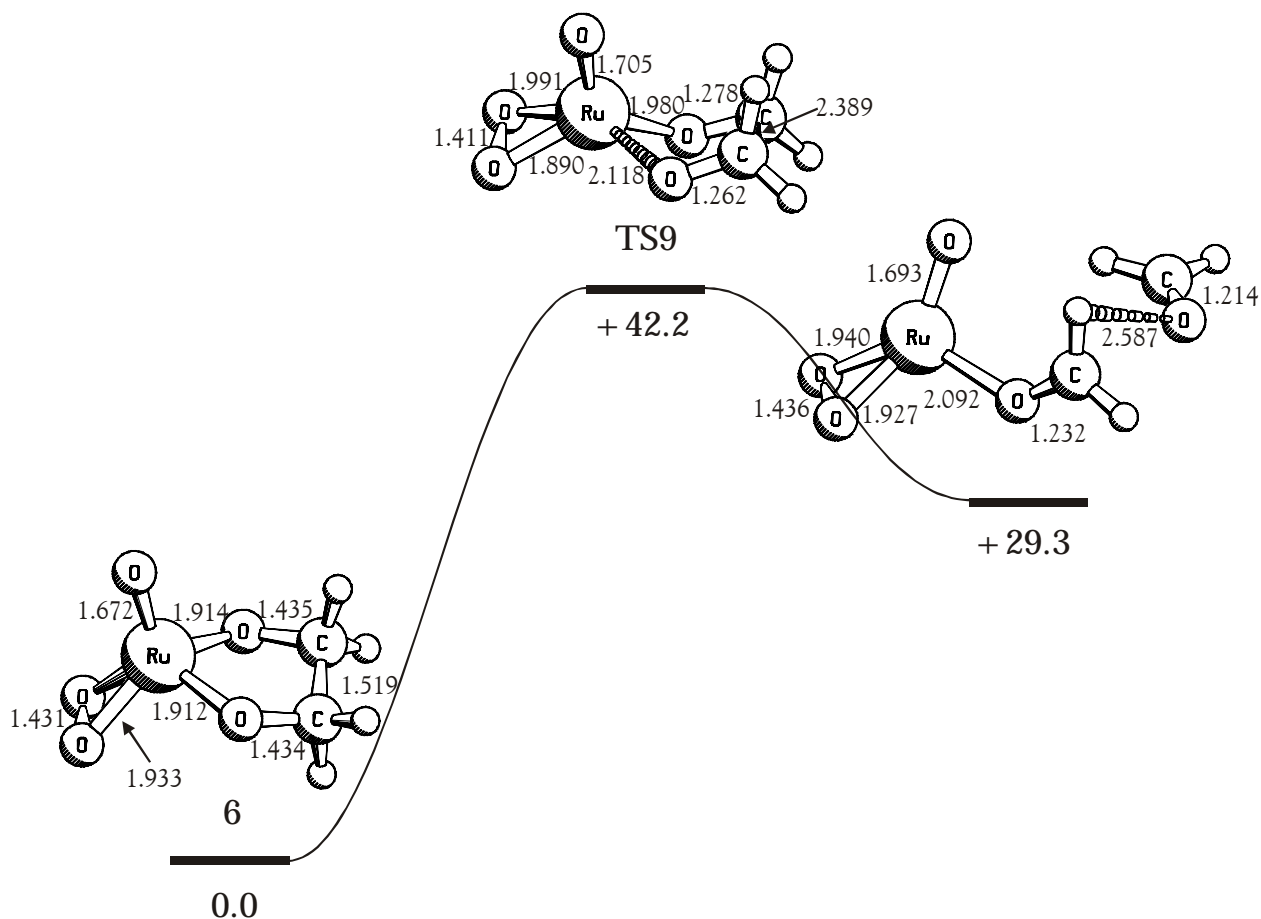


Abbildung 7.25: Berechnetes Energieprofil der C-C-Spaltungsreaktion an Oxo-peroxo-Rutheniumdioxolan. Bindungslängen in Å, Energien in kcal/mol.

Für das Osmium ist das Ergebnis der Berechnungen noch eindeutiger. Der Übergangszustand zeigt schön, wie sich zunächst ein Formaldehydfragment vom Metallzentrum löst und im Produkt über zwei Wasserstoffbrücken an den Komplex koordiniert bleibt. Das zweite Formaldehydfragment bleibt zunächst an das Metallzentrum gebunden und wird erst in einem zweiten Schritt abgespalten.

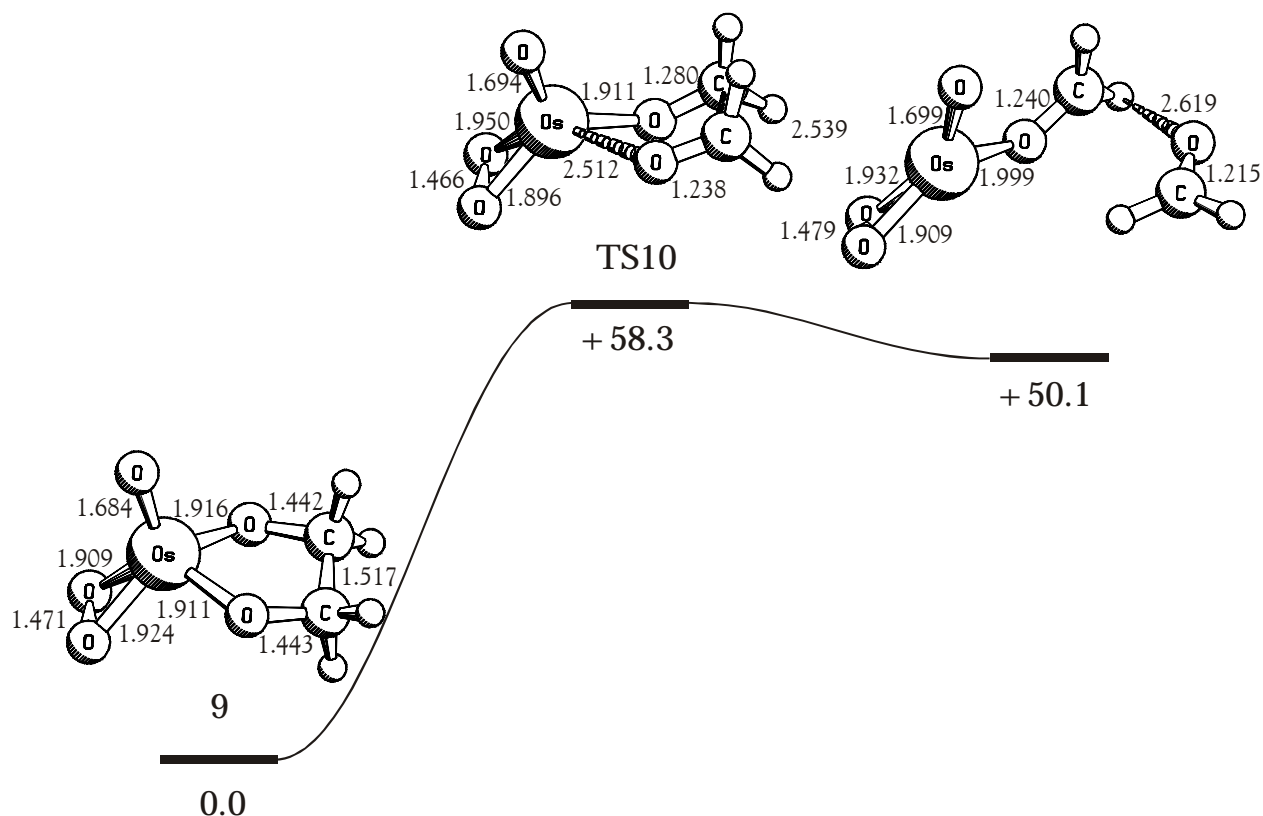


Abbildung 7.26: Berechnetes Energieprofil der C-C-Bindungsspaltung an Oxo-peroxo-Osmiumdioxolan. Energien in kcal/mol, Bindungslängen in Å.

Die Reaktion ist jedoch weder kinetisch noch thermodynamisch für die Produktbildung relevant, da die Aktivierungsbarriere mit 58.3 kcal/mol zu hoch und die Reaktion insgesamt mit 50.1 kcal/mol stark endotherm ist.

7.3.3 Spaltung des Metallabisdioxolans

Das Rutheniumbisdioxolan entsteht durch zwei stark exotherme, nahezu barrierefreie Reaktionen aus den Edukten Rutheniumtetroxid und Olefin. Eine Teilnahme am Reaktionsverlauf ist daher sehr wahrscheinlich. Für das Osmiumbisdioxolan gilt ähnliches, wobei allerdings die Gesamtreaktion weniger stark exotherm ist und die Addition des zweiten Olefins sogar leicht endotherm verläuft. Dementsprechend ist dieser Schritt am Osmiumkomplex durchaus reversibel und die Hydrolyse kann sowohl am Osmiumbisdioxolan als auch am Dioxo-Osmiumdioxolan (**4**) erfolgen.

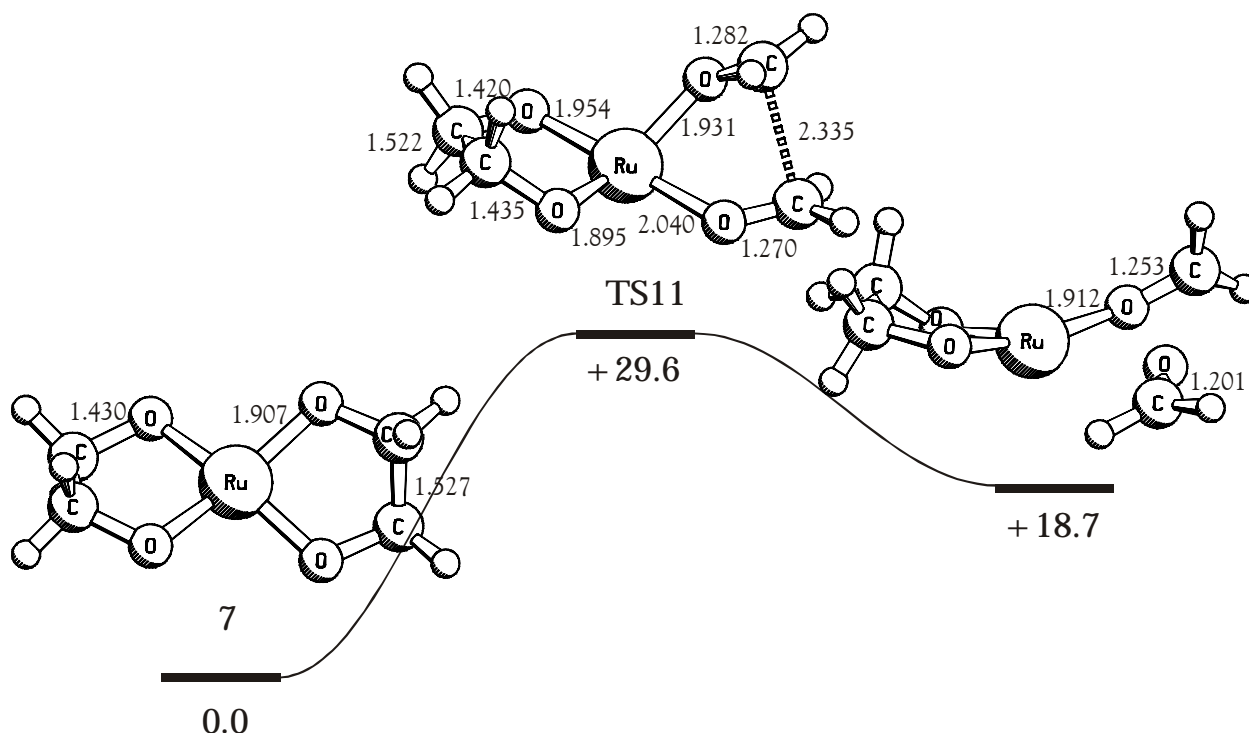


Abbildung 7.27: Reaktionsprofil der C-C-Bindungsspaltung an Rutheniumbisdioxolan. Energien in kcal/mol, Bindungslängen in Å.

Wie Abbildung 7.27 zeigt, ist der Übergangszustand der C-C-Bindungsspaltung an Rutheniumbisdioxolan ganz im Gegensatz zur Ausgangsverbindung sehr unsymmetrisch. Die Suche nach Übergangszuständen wird durch solche unsymmetrischen Geometrien natürlich stark erschwert, da sich die Startgeometrien nicht einfach aus den Strukturen der Minima ableiten lassen. Auch in diesem Fall verändern sich die Abstände der Formaldehydfragmente zum Metallzentrum nicht gleichmäßig zwischen Edukt und Produkt, sondern ein Fragment wird wesentlich früher als das andere abgespalten. Die Ergebnisse der bisher berechneten Übergangszustände weisen einheitlich darauf hin, dass der Mechanismus der C-C-Bindungsspaltung kein konzertierter ist, sondern die Abspaltung der Fragmente schrittweise verläuft.

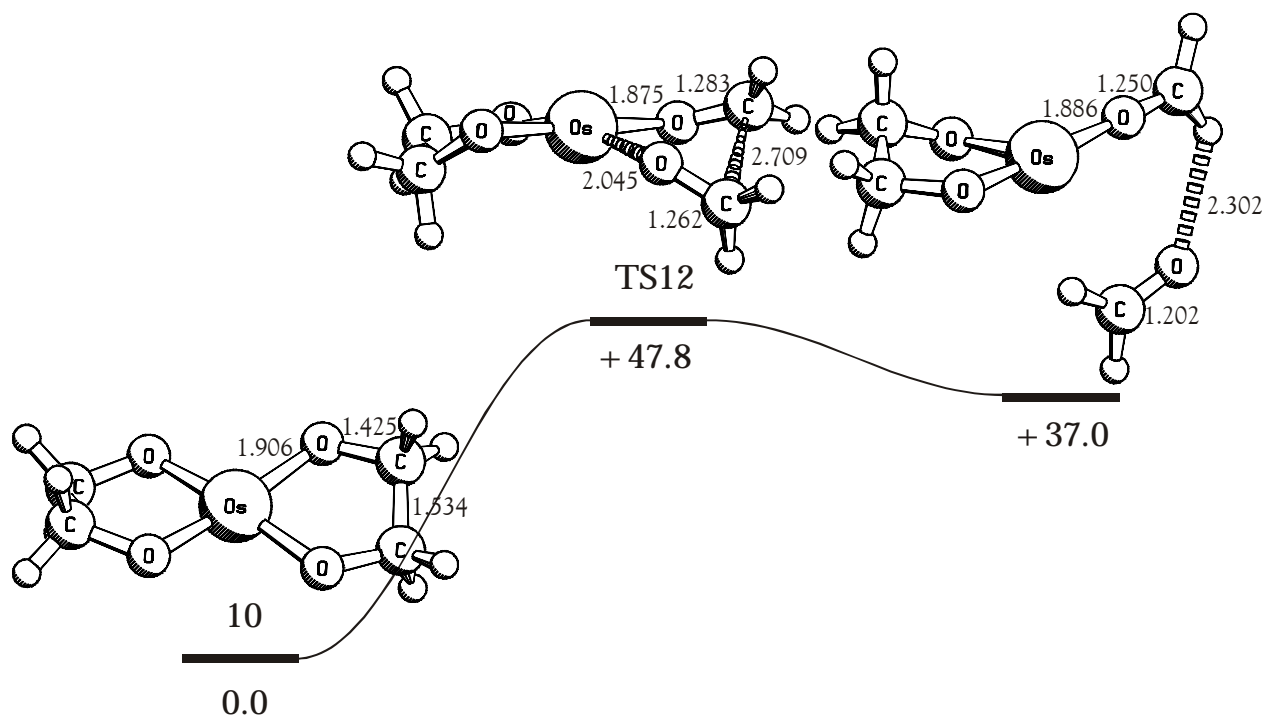


Abbildung 7.28: Berechnetes Energieprofil der C-C-Bindungsspaltung an Osmiumbisdioxolan (**10**). Bindungslängen in Å, relative Energien in kcal/mol.

Sämtliche Energieprofile, in denen die Asymmetrie der beiden Metall-Sauerstoffbindungen nicht bereits im Ausgangskomplex vorgebildet ist, zeigen eine hohe Aktivierungsenergie. Offenbar kostet die Aufhebung struktureller Symmetrie relativ viel Energie. Auch an diesem Komplex ist die Aktivierungsenergie für die Spaltungsreaktion mit Osmium wesentlich höher als bei Ruthenium. In beiden Fällen ist die Barriere allerdings zu hoch, um einen gangbaren Weg der Produktbildung darzustellen.

Die in diesem Kapitel vorgestellten Übergangszustände und Reaktionsprodukte der C-C-Spaltungsreaktion zeigen, dass eine annehmbare Aktivierungsenergie nur für den Ruthenium(VIII)-Komplex (**5**) berechnet wird. Alle anderen Reaktionswege sind zu stark kinetisch gehemmt, um eine Alternative darzustellen. Die Abhängigkeit der Aktivierungsenergien von der Oxidationsstufe des Metalls ist bei Ruthenium und Osmium gleich. Die höchste Aktivierungsenergie zeigt die Bindungsspaltung am Komplex der Oxidationsstufe +VI, gefolgt von der Oxidationsstufe +IV. In beiden Fällen benötigt der Komplex mit der Oxidationsstufe +VIII die geringste Aktivierungsenergie zur Spaltung der C-C-Bindung. In der Literatur werden

die unterschiedlichen Reaktivitäten der beiden Metalle oft durch die geringere Stabilität der Ruthenium(VI)-Komplexe gegenüber Osmium erklärt. Die Ergebnisse dieses Kapitels zeigen deutlich, dass diese Erklärung dem berechneten Reaktionsverlauf gänzlich gegensätzlich ist.

Weiterhin zeigt der Vergleich der Produktstabilitäten, dass die Reaktionsprodukte der C-C-Bindungsspaltung in der Gasphase im Falle des Osmiums durchgängig energetisch ungünstiger als die Ausgangskomplexe liegen und auch bei Ruthenium nur ausgehend vom Trioxo-Rutheniumdioxolan (**5**) die Spaltungsprodukte exotherm zu erhalten sind. Daher stellen im Folgenden die hoch oxidierten Komplexe die vielversprechendste Möglichkeit der Katalyse einer energetisch günstigen C-C-Bindungsspaltung dar.

7.4 Weitere Reaktionsmöglichkeiten

Zwei der Strukturen, das Metalla(IV)bisdioxolan (**7,10**) und das Trioxo-Metalla(VIII)dioxolan (**5,8**) bieten weitere Möglichkeiten der Reaktion. Eine Metalla(IV)-Spezies unter oxidativen Bedingungen mit freien Koordinationsstellen bietet sich für eine Oxidation geradezu an. Zum anderen bietet der Trioxokomplex zwei unterschiedliche Annäherungsgeometrien für eine weitere Olefinaddition. Diese Möglichkeiten und ihr Einfluss auf den Reaktionsverlauf werden im folgenden Kapitel untersucht.

7.4.1 Oxidation des Metalla(IV)bisdioxolans

Die berechnete barrierelose und stark exotherme Bildung des Metalla(IV)bisdioxolans (**7,10**) legen ein ständiges Vorkommen in der Reaktionslösung nahe. Andererseits gibt es keine experimentellen Hinweise auf die Beobachtung einer solchen Spezies. Daher ist es wahrscheinlich, dass diese Zwischenstufe entweder gar nicht entsteht oder in einer schnellen Reaktion abreagiert. Die Fragmentierung eines Dioxolanringes hat mit fast 30 kcal/mol eine Anregungsenergie, die einen solchen Schritt unwahrscheinlich erscheinen lässt. Die andere Möglichkeit der Reaktion ist die schrittweise Oxidation des

Metalls von der niedrigen Oxidationsstufe +IV auf zunächst +VI und möglicherweise später +VIII. Das Molekül bietet aufgrund der zwei freien Koordinationsstellen genug Angriffsmöglichkeiten für ein Oxidans, so dass auch bei Koordination von Lösungsmittelmolekülen eine Oxidationsreaktion mit genügend geringer Aktivierungsbarriere ablaufen kann.

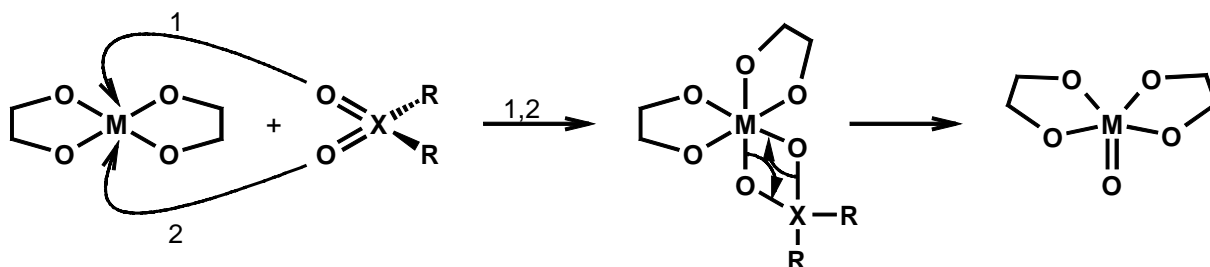


Abbildung 7.29: Schematische Darstellung der Oxidation des Metalla(IV)bisdioxolans zu Oxo-Metalla(VI)bisdioxolan.

Das oxidierende Reagenz kann dabei ein zugesetztes Co-Oxidationsmittel, Luftsauerstoff oder noch in der Reaktionslösung verbliebenes Rutheniumtetraoxid sein. Das entstehende Produkt entspricht einem von D. Sica *et al.* NMR-spektroskopisch nachgewiesenen Zwischenprodukt bei der Synthese von α -Ketolen und 1,2-Diolen¹⁵³.

7.4.2 Addition von Olefin an das Trioxo-Metalladioxolan

Zum gleichen Produkt kommt man durch die Addition eines zweiten Olefins an das Trioxo-Metalla(VIII)dioxolan:

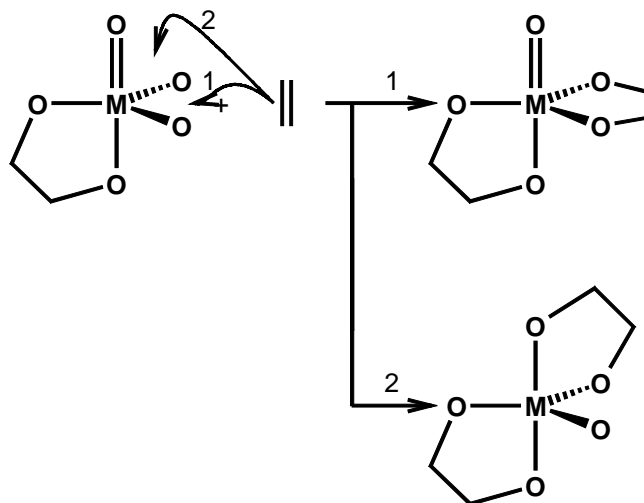


Abbildung 7.30: Schematische Darstellung der Olefinaddition an Trioxo-Metalla(VIII)dioxolan.

Die Addition des Olefins kann auf zwei Wegen verlaufen. Zum einen kann das Olefin an die beiden äquatorialen Oxogruppen addieren, wie auf Weg 1 in Abbildung 7.30 dargestellt ist. Man erhält dann ein unsymmetrisches Produkt, bei dem ein Dioxolanring eine axiale und eine äquatoriale, der andere hingegen zwei äquatoriale Positionen besetzt. Zum anderen kann das Olefin nach Weg 2 an die axiale und eine äquatoriale Oxogruppe addieren und man erhält ein symmetrisches Produkt mit jeweils einem axialen und einem äquatorialen Sauerstoff im Dioxolanring.

7.4.3 Das Oxo-Metalla(VI)bisdioxolan

Entsprechend Weg 1 in Abbildung 7.30 wurden für die äquatoriale Annäherung des Olefins mehrere Startgeometrien angesetzt. Alle Versuche, ein unsymmetrisches Oxo-Metalla(VI)bisdioxolan zu erzeugen, blieben jedoch erfolglos. Entweder reorganisierte sich die Struktur während der Optimierung zu dem symmetrischen Produkt aus Weg 2, oder die Berechnungen erreichten keine SCF-Konvergenz.

Für die Annäherung des Olefins nach Weg 2 wurden sicherheitshalber zwei Startgeometrien für die zwei äquatorialen Oxogruppen angesetzt. Erwartungsgemäß erhält man in beiden Fällen das gleiche Produkt.

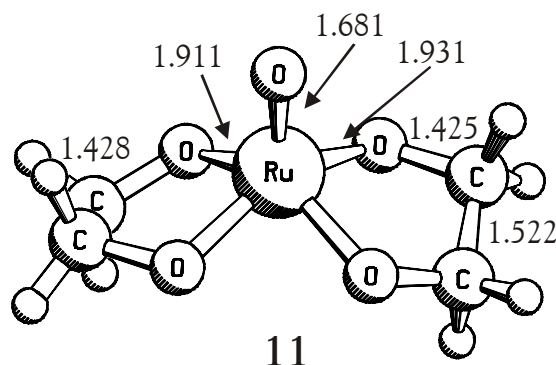


Abbildung 7.31: Berechnete Struktur des Oxo-Metalla(VI)bisdioxolans. Bindungslängen in Å.

Strukturell sieht man sehr schön die Abstammung von einer trigonalen Bipyramide. Die äquatorialen Liganden liegen mit dem Ruthenium exakt in einer Ebene, während die axialen Sauerstoffe einen Winkel von nur 143.8° am Metallzentrum bilden. Die starke Verzerrung erklärt sich durch die Spannung, welche von den beiden Ringstrukturen ausgeübt wird.

Das analoge Oxo-Osmium(VI)bisdioxolan (**12**) weist sehr ähnliche Strukturparameter auf. Auch hier liegen die äquatorialen Liganden mit dem Metall in einer Ebene. Der Winkel der axialen Liganden am Osmium beträgt 144.8° . Die Oxogruppe ist mit 1.681 bzw. 1.684 Å in beiden Komplexen vergleichbar dicht an das Metallzentrum gebunden wie es in den vorhergehenden Oxo-Metalla(VI)komplexen bereits beobachtet wurde. Die auf B3LYP/II-Niveau berechneten Bindungslängen stimmen gut mit den experimentellen Werten überein.

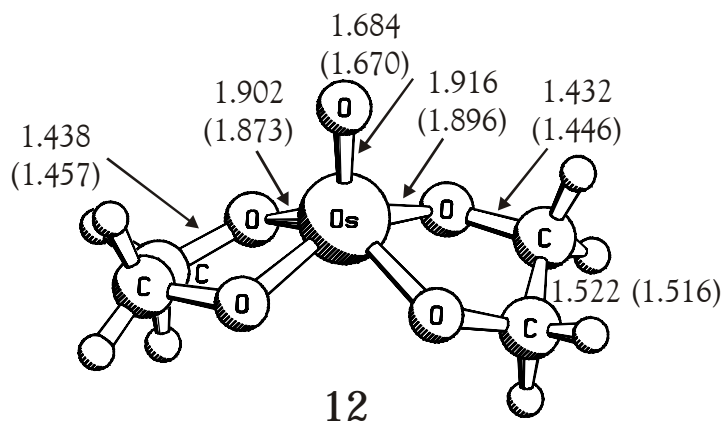


Abbildung 7.32: Optimierte Geometrie des Oxo-Osmium(VI)bisdioxolans. Bindungslängen in Å. Die Werte in Klammern entsprechen den experimentellen Bindungslängen für diesen Komplex¹⁷⁸.

Energetisch ist die Bildung dieses Komplexes in jedem Fall stark exotherm. Das Oxo-Rutheniumbisdioxolan (**11**) ist 155.4 kcal/mol stabiler als die Edukte und liegt damit um 60.6 kcal/mol günstiger als das Rutheniumbisdioxolan bzw. um 96.8 kcal/mol günstiger als das Trioxo-Rutheniumdioxolan. Für Osmium ist der Komplex mit -121.8 kcal/mol nicht ganz so viel stabiler als die Edukte, jedoch immer noch um 87.0 kcal/mol stabiler als das Osmiumbisdioxolan und um 60.0 kcal/mol stabiler als das Trioxo-Osmiumdioxolan.

Reaktion	Ruthenium	Osmium
$+ \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O} \longrightarrow$	-60.6 (-61.0)	-87.0 (-87.4)
$+ \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow$	-96.8 (-91.6)	-60.0 (-57.0)

Tabelle 7.4: Reaktionsenergien der Bildungsreaktionen des Oxo-Metallabisdioxolans. Werte in Klammer enthalten Nullpunktschwingungskorrekturen (ZPE). Energien in kcal/mol auf dem B3LYP/II-Niveau.

Ein Übergangszustand für die Olefinaddition lässt sich auch bei dieser Reaktion nicht finden. Der barrierelose Verlauf der Reaktion wurde wie schon in Kapitel 7.2.3 durch einen Scan der Potentialfläche mit 50 Einzelrechnungen nachgewiesen. Damit stehen die zwei möglichen Wege der Bildung dieses Produkts in direkter Konkurrenz.

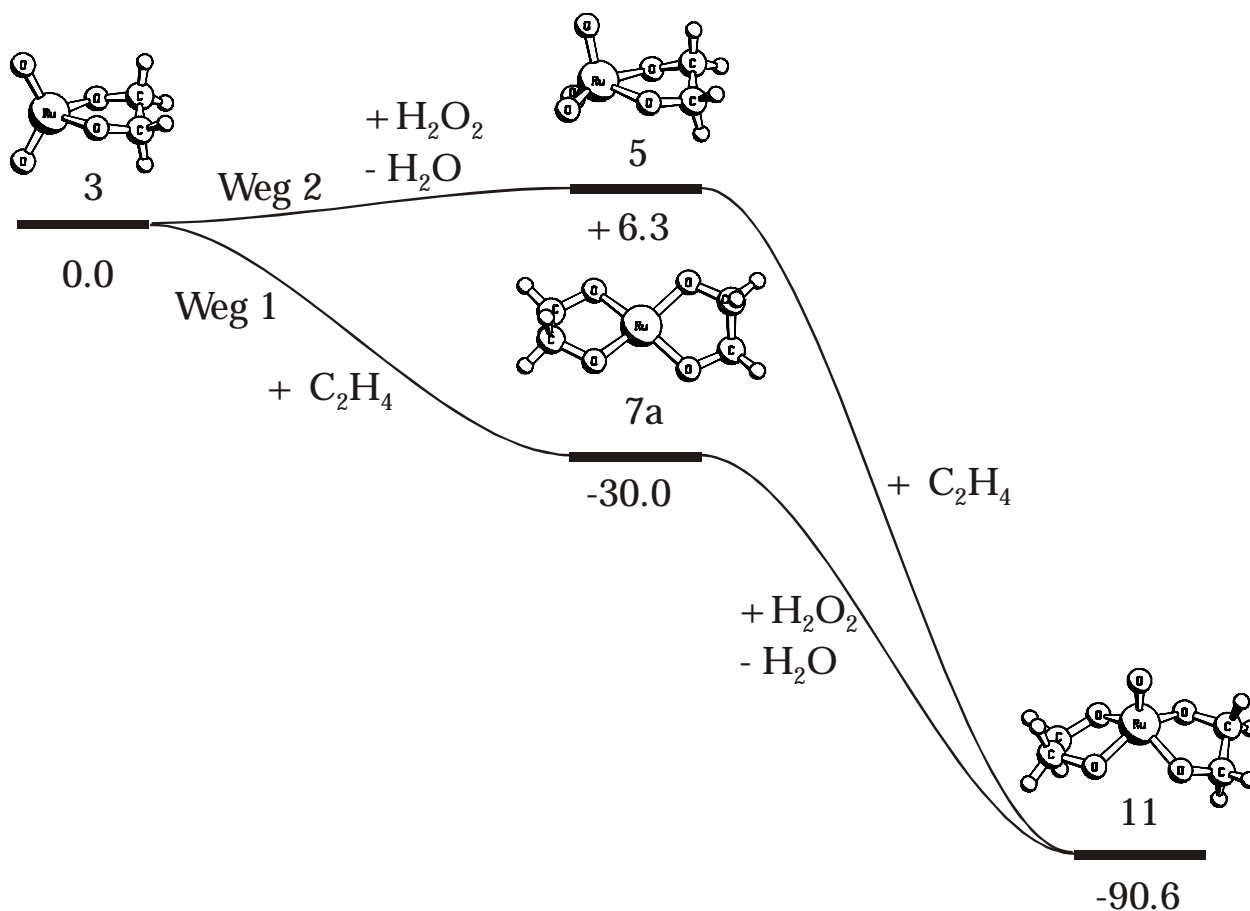


Abbildung 7.33: Konkurrierende Bildungswege des Oxo-Rutheniumbisdioxolans. Energien in kcal/mol.

Im Vergleich dieser zwei Reaktionswege sprechen alle Argumente für das intermediäre Auftreten des Ruthenium(IV)bisdioxolans (Weg 1). Die Addition des Olefins verläuft zwar in beiden Fällen ohne Aktivierungsbarriere, ist jedoch im ersten Schritt auf Weg 1 gegenüber der leicht endothermen Oxidation auf Weg 2 sicherlich die schnellere und wahrscheinlichere Reaktion.

Als weiteres Argument dient die Betrachtung der Oxidationsreaktion. Für die Übertragung eines Sauerstoffatoms muss das Metallzentrum dem Oxidationsmittel zugänglich sein. Weiterhin sollte die Oxidation von einer instabilen Oxidationsstufe auf eine stabile oder zumindest von einer stabilen Oxidationsstufe auf eine andere stabile erfolgen. Bei einem Komplex mit der Oxidationsstufe +IV des Metalls und zwei freien Koordinationsstellen sind diese Voraussetzungen sicherlich wesentlich besser erfüllt, als bei einem trigonal bipyramidalen Komplex der Oxidationsstufe +VI, der dem Oxidans kaum Angriffsmöglichkeit bietet. Gegen die Bildung einer Ruthenium(VIII)-Zwischenstufe spricht auch die relative Instabilität gegenüber der Oxidationsstufe +VI, die sich in der hohen Reaktivität von Rutheniumtetraoxid zeigt.

7.4.4 Bindungsspaltung an Oxo-Metalla(VI)bisdioxolan

Wie schon bei den vorhergehenden Komplexen wurde auch an diesem die Aktivierungsbarriere für die Spaltung der C-C-Bindung berechnet. Die außerordentliche Stabilität des Komplexes macht eine geringe Aktivierungsenergie jedoch wenig wahrscheinlich. Tatsächlich findet sich der entsprechende Übergangszustand für Ruthenium um 39.8 kcal/mol über der Ausgangsverbindung und schließt eine Spaltung auf diesem Wege daher ebenfalls aus.

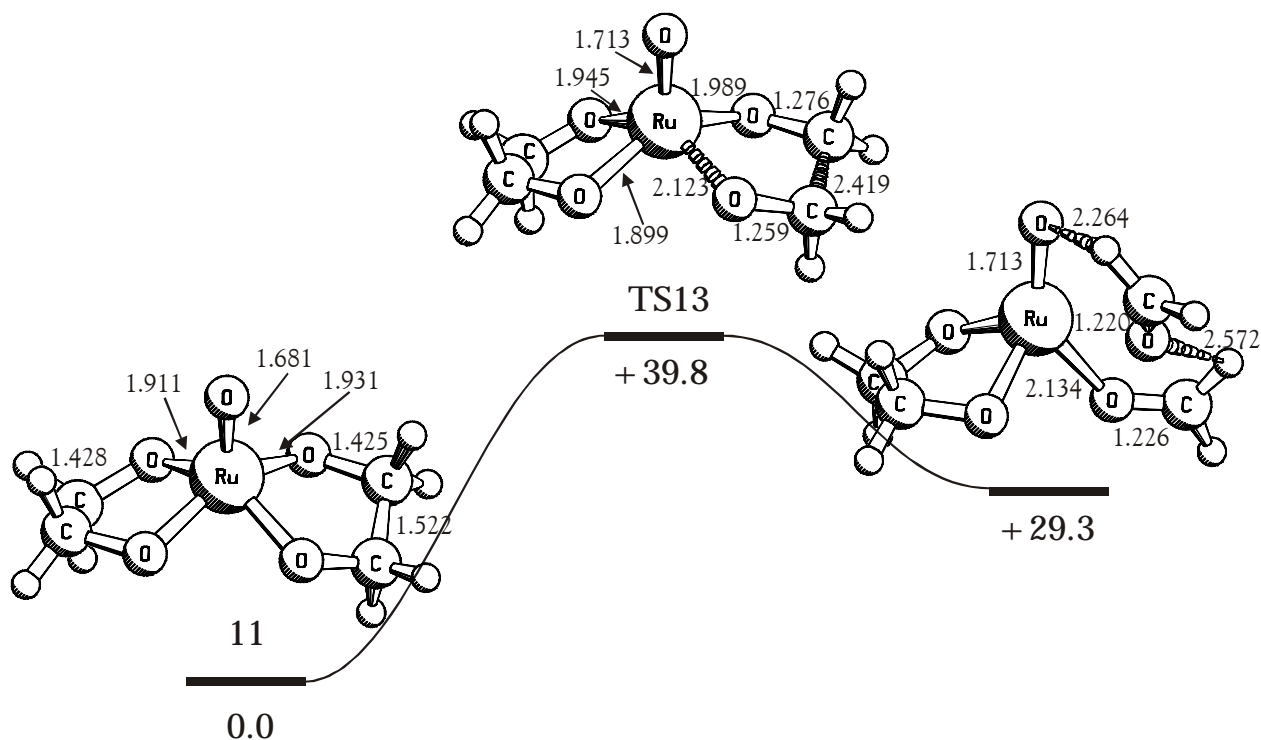


Abbildung 7.34: Berechnetes Energieprofil (B3LYP/II) der C-C-Bindungsspaltung an Oxo-Rutheniumbisdioxolan. Energien in kcal/mol, Bindungslängen in Å.

Das gleiche Resultat ergibt die Betrachtung des Übergangszustandes für die Bindungsspaltung am Osmiumkomplex. Hier liegt die Aktivierungsenergie mit 65.2 kcal/mol sogar noch höher. Beiden Reaktionspfaden gemein ist die in den Spaltungsreaktionen zuvor schon beobachtete asymmetrische Ablösung der Formylfragmente vom Zentralmetall. Dabei beobachtet man eine Verlängerung aller äquatorialen Bindungen, während sich die trans-ständige axiale Metall-Sauerstoffbindung im Übergangszustand stark verkürzt.

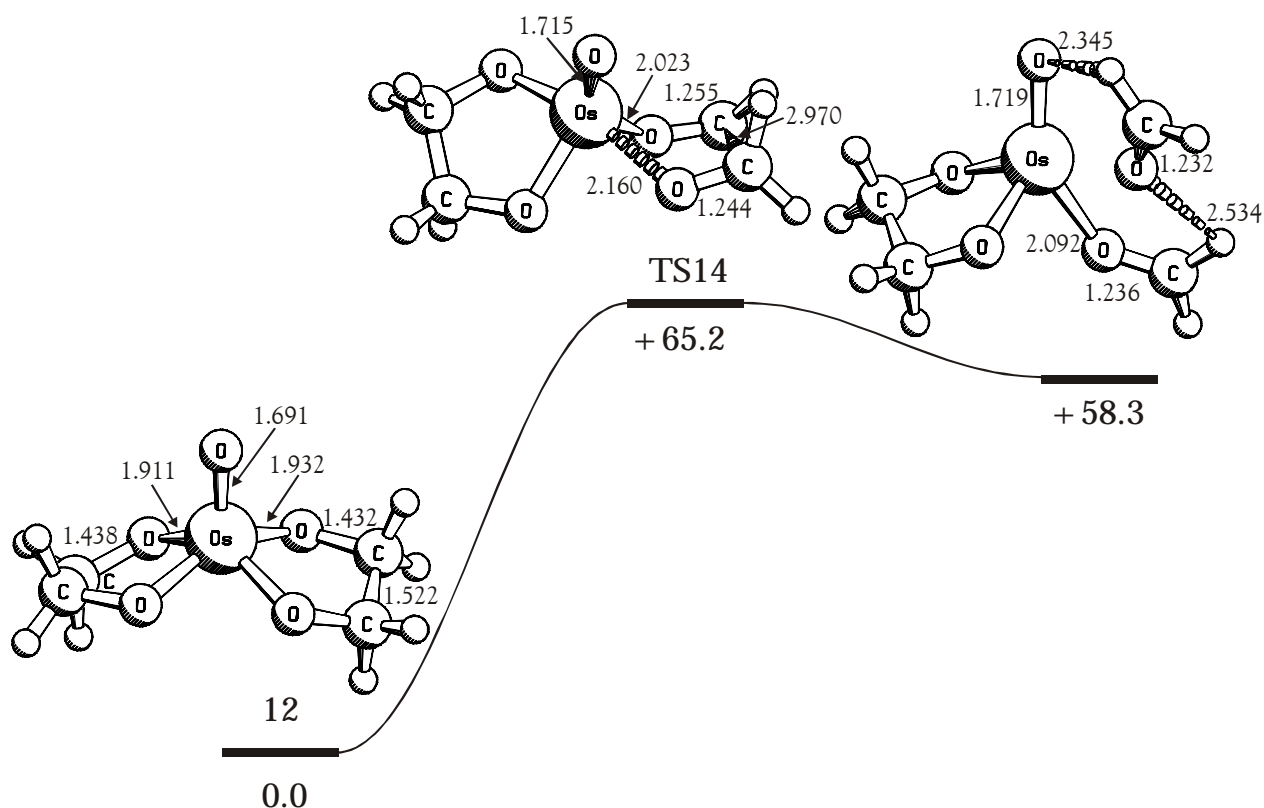
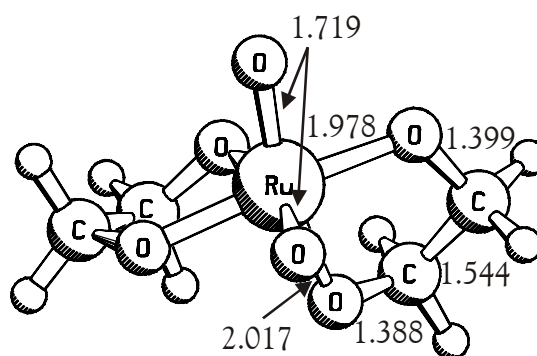


Abbildung 7.35: Auf B3LYP/II-Niveau berechnetes Energieprofil der C-C-Bindungsspaltung an Oxo-Osmiumbis(dioxolan). Energien in kcal/mol, Bindungslängen in Å.

7.4.5 Oxidation des Oxo-Metallabis(dioxolans)

Nachdem bisher nur das Trioxo-Ruthenium(VIII)dioxolan zu einer annehmbaren Aktivierungsbarriere für die C-C-Bindungsspaltung geführt hat, bietet nun das Oxo-Metalla(VI)bis(dioxolan) die Möglichkeit, durch oxidativen Sauerstofftransfer einen weiteren Komplex der Oxidationsstufe +VIII zu erhalten. Für die Geometrie des entstehenden Dioxo-Metalla(VIII)bis(dioxolans) gibt es zwei verschiedene Möglichkeiten: Die beiden Oxogruppen können entweder zueinander trans-ständige oder benachbarte Positionen einnehmen. Im Fall von unterschiedlichen Metall-Sauerstoffbindungen der Dioxolanringe, wie sie in den Oxo-Metallabis(dioxolan)komplexen beobachtet wurden, ist zusätzlich die Unterscheidung von axialen und äquatorialen Positionen

möglich². Daher wurden zur Optimierung der Struktur verschiedene Startgeometrien angesetzt. Die Rechnungen ergeben jedoch nur ein stabiles Minimum, in dem beide Oxogruppen benachbart in äquatorialer Position zueinander stehen. Die gefundene Struktur ist exakt das Produkt, welches man nach einer Sauerstoffübertragung an den Oxo-Metallabisdioxolankomplex des vorigen Abschnittes erwarten würde. Die Optimierung eines neutralen Komplexes mit trans-ständigen Oxogruppen, nach dem Vorbild der Röntgenstrukturanalyse eines entsprechenden Anions¹⁷⁹ gelang nicht.



13

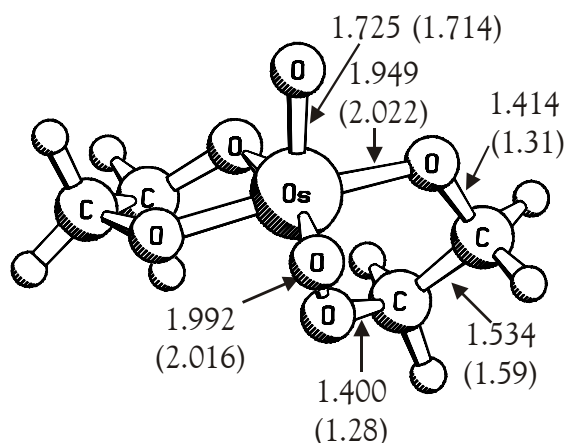
Abbildung 7.36: Optimierte Geometrie des Dioxo-Rutheniumbis(dioxolans). Bindungslängen in Å.

Der Komplex zeigt eine starke Verzerrung der Oktaedersymmetrie. Die äquatorialen Liganden schließen einen Diederwinkel von 23.4° ein, während der Winkel der beiden axialen Sauerstoffe am Ruthenium 166.2° beträgt. Im Vergleich mit dem Oxo-Rutheniumbis(dioxolan) hat sich dieser Winkel deutlich aufgeweitet. Dies wird durch die Bindungsverlängerung der äquatorialen Ruthenium-Dioxolansauerstoff-Bindungen ermöglicht. Diese Bindungsaufweitung lockert die Ringspannung und rührt von der Konkurrenz der Oxogruppen mit den Dioxolansauerstoffen um die Donierung in das leere d_{xy} -Orbital des Rutheniums her. Direkte Folge der Winkelaufweitung ist die verstärkte Konkurrenz der beiden axialen Sauerstoffatome um Donierung in

² Bei einem oktaedrischen Komplex ist im Prinzip keine Unterscheidung von axialen und äquatorialen Positionen möglich. Da sich in diesem Fall jedoch der Komplex aus dem trigonal-bipyramidalen Oxo-Metallabisdioxolan bildet, soll hier die Nomenklatur zur besseren Übersichtlichkeit beibehalten werden.

das d_{z^2} -Orbital und damit die Verlängerung der axialen Metall-Sauerstoffbindungen.

Energetisch ist die Bildung des Komplexes (**13**) durch Oxidation des Oxo-Rutheniumbisdioxolans mit Wasserstoffperoxid, wie schon die Oxidation des Dioxo-Rutheniumdioxolans (**3**) zu Trioxo-Rutheniumdioxolan (**5**), ein endothermer Vorgang. Die Produkte sind um 7.1 kcal/mol instabiler als die Edukte.



14

Abbildung 7.37: Optimierte Struktur des Dioxo-Osmiumbisdioxolans. Bindungslängen in Å. Die Werte in Klammern entsprechen den experimentell bestimmten Bindungslängen für den ähnlichen $\text{trans-[OsO}_2(\text{ox})_2]^{2-}$ Komplex.

Strukturell zeigt der Osmiumkomplex die gleichen Merkmale wie der analoge Rutheniumkomplex. Der Bindungswinkel der beiden axialen Sauerstoffe beträgt hier 165.2° und die Abweichung der Liganden von der äquatorialen Ebene 22.9° . Im Vergleich mit dem experimentell erhaltenen $\text{trans-[OsO}_2(\text{ox})_2]^{2-}$ Anion zeigen die berechneten Werte für die Bindungen zum Zentralmetall gute Übereinstimmung. Für die anderen Bindungslängen des Dioxolanringes kann aufgrund der unterschiedlichen Hybridisierungen der Kohlenstoffe keine gute Übereinstimmung erwartet werden.

Der Unterschied zur Rutheniumverbindung zeigt sich in der Bildungsreaktion. Diese ist für den Osmiumkomplex um 13.9 kcal/mol exotherm und unterstreicht wieder die Präferenz des Osmiums für die

Oxidationsstufe +VIII und oktaedrische Geometrie, während Ruthenium die Oxidationsstufe +VI und trigonal bipyramidale Struktur bevorzugt.

7.4.6 Bindungsspaltung an Dioxo-Metallabisdioxolan

Der Übergangszustand für die C-C-Bindungsspaltung an diesem Komplex (**13**) wurde wieder mit Hilfe der QST3-Methode optimiert und durch Berechnung der intrinsischen Reaktionskoordinate auf die Zugehörigkeit zu den angrenzenden Minima überprüft. An der Struktur des Übergangszustandes kann man erkennen, dass der zum zuerst abgelösten Formaldehyd-Sauerstoffatom transständige Oxoligand seine Bindungslänge zum Metall etwas verkürzt, während die Bindungslänge des anderen Oxoliganden konstant bleibt. Die Spaltung der C-C-Bindung ist mit 2.167 Å beim Rutheniumkomplex bereits zu großen Teilen erfolgt.

Energetisch liegt der Übergangszustand (**TS15**) nur 4.0 kcal/mol über dem des Edukts. Die Aktivierungsbarriere ist damit so gering, dass an diesem Komplex die C-C-Bindungsspaltung auch bei sehr milden Bedingungen ablaufen kann. Die Bildung der Produkte, ein Addukt der zwei Formaldehydfragmente an das Dioxo-Rutheniumdioxolan (**3**) ist dabei mit -56.3 kcal/mol sehr stark exotherm. Dies stellt demnach den entscheidenden Schritt in der oxidativen C-C-Spaltungsreaktion von Rutheniumtetraoxid mit Olefinen dar. Mit der Bildung des intermediär auftretenden Dioxo-Rutheniumdioxolans (**3**) schließt sich auch der Kreis des katalytischen Zyklus.

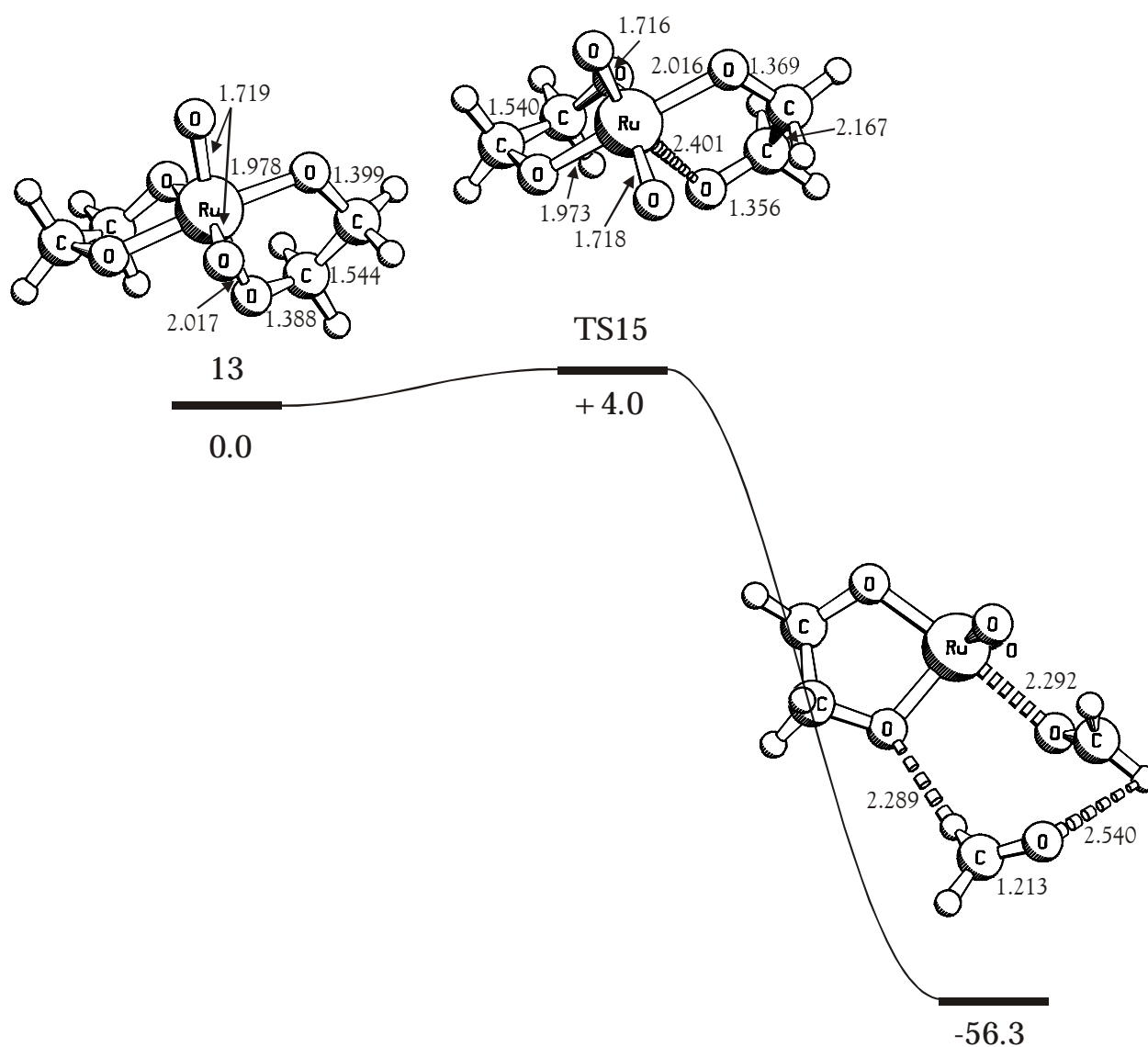


Abbildung 7.38: Energieprofil der C-C-Spaltungsreaktion an Dioxo-Rutheniumbisdioxolan. Bindungslängen in Å, Energien in kcal/mol relativ zum Edukt.

Die gleiche Reaktion ist für den analogen Osmiumkomplex kinetisch wesentlich stärker gehindert. Der Übergangszustand benötigt eine Aktivierungsenergie von 28.7 kcal/mol und stellt damit eine höhere Barriere für die Spaltungsreaktion dar, als der Reaktionsweg der Hydrolyse beinhaltet.

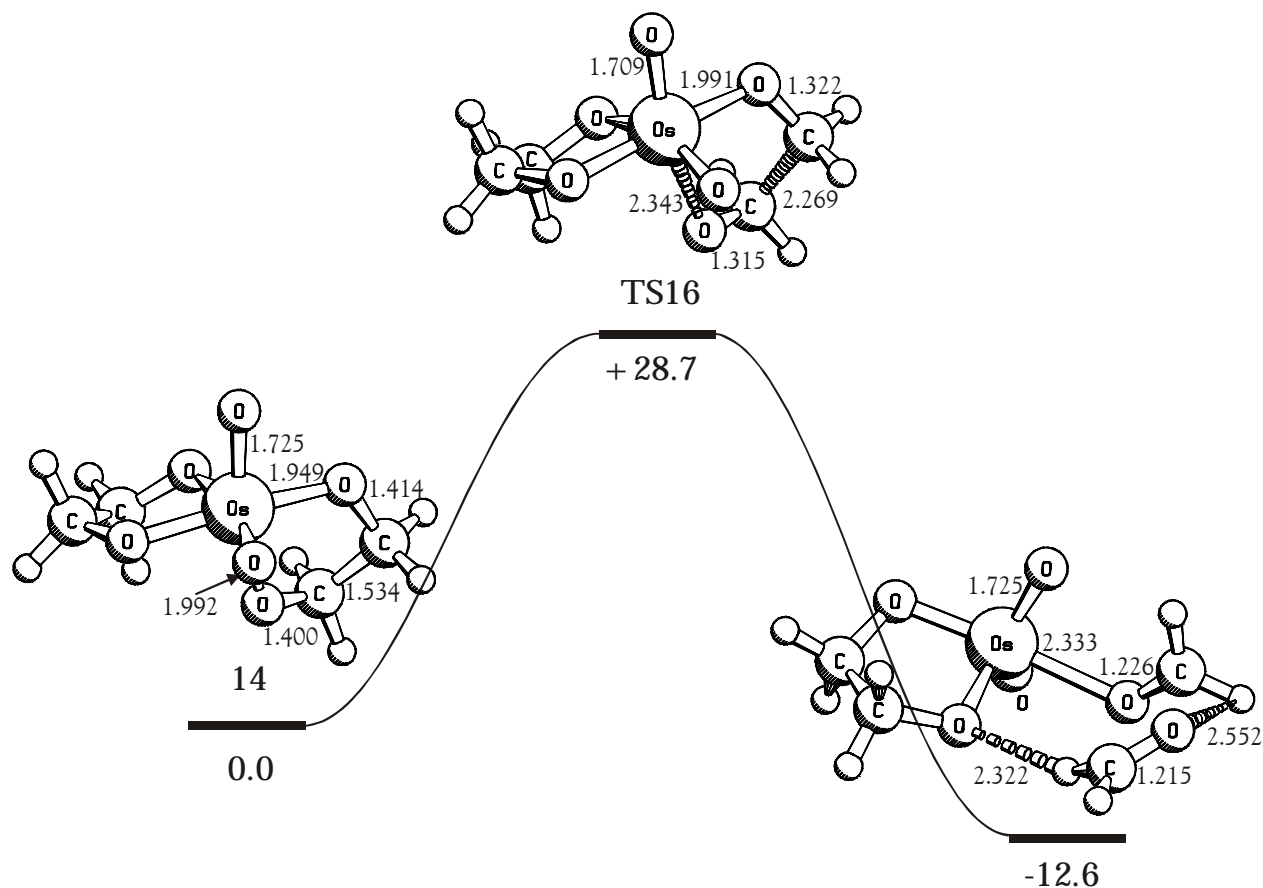


Abbildung 7.39: Energieprofil der C-C-Bindungsspaltung an Dioxo-Osmiumbisdioxolan. Energien in kcal/mol, Bindungslängen in Å.

7.4.7 Peroxo-Metallabisdioxolan

Bei der Optimierung der Dioxo-Metallabisdioxolanstruktur (**13,14**) aus Kapitel 7.4.5 findet man leicht die Struktur des Peroxo-Metallabisdioxolans (**15,16**). Dieses stellt ebenfalls ein Minimum auf der Potentialhyperfläche dar.

Strukturell ähnelt es dem Oxo-Metallabisdioxolan (**11,12**), was bei der gleichen Oxidationsstufe des Metalls nicht besonders erstaunlich ist. Die Beschreibung der Struktur als verzerrte trigonale Bipyramide ist auch hier möglich, wobei der Peroxo-Ligand eine axiale Position einnimmt und etwas schräg zur Äquatorebene des Moleküls steht (Abbildung 7.40).

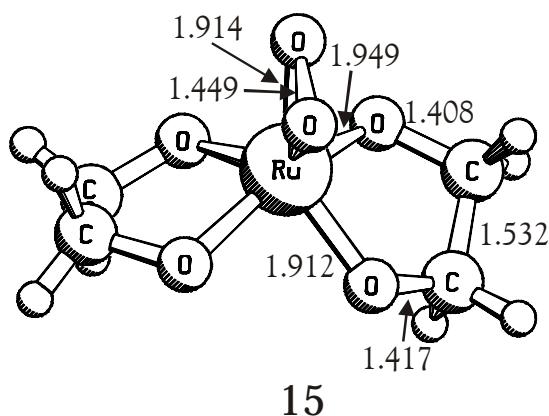


Abbildung 7.40: Optimierte Geometrie des Peroxo-Rutheniumbis(dioxolans). Bindungslängen in Å.

Das Peroxo-Rutheniumbis(dioxolan) (**15**) ist um 150.9 kcal/mol stabiler als die Edukte. Die Bildung des Komplexes aus dem Dioxokomplex (**13**) von Kapitel 7.4.5 ist um 2.5 kcal/mol exotherm, jedoch mit den gleichen Schwierigkeiten verbunden, die schon bei der Diskussion des Peroxokomplexes (**6**) in Kapitel 7.3.2 beschrieben wurden. Die Bindungsspaltung an diesem Komplex war dort bereits mit einer besonders hohen Aktivierungsenergie verbunden. Daher kann auch hier keine günstige Alternative erwartet werden. Dennoch wurde der Übergangszustand optimiert und die intrinsische Reaktionskoordinate berechnet. Wie erwartet ist die Aktivierungsenergie für den Rutheniumkomplex mit 46.3 kcal/mol sehr hoch, und auch die Bildung der Produkte ist um 20.2 kcal/mol endotherm.

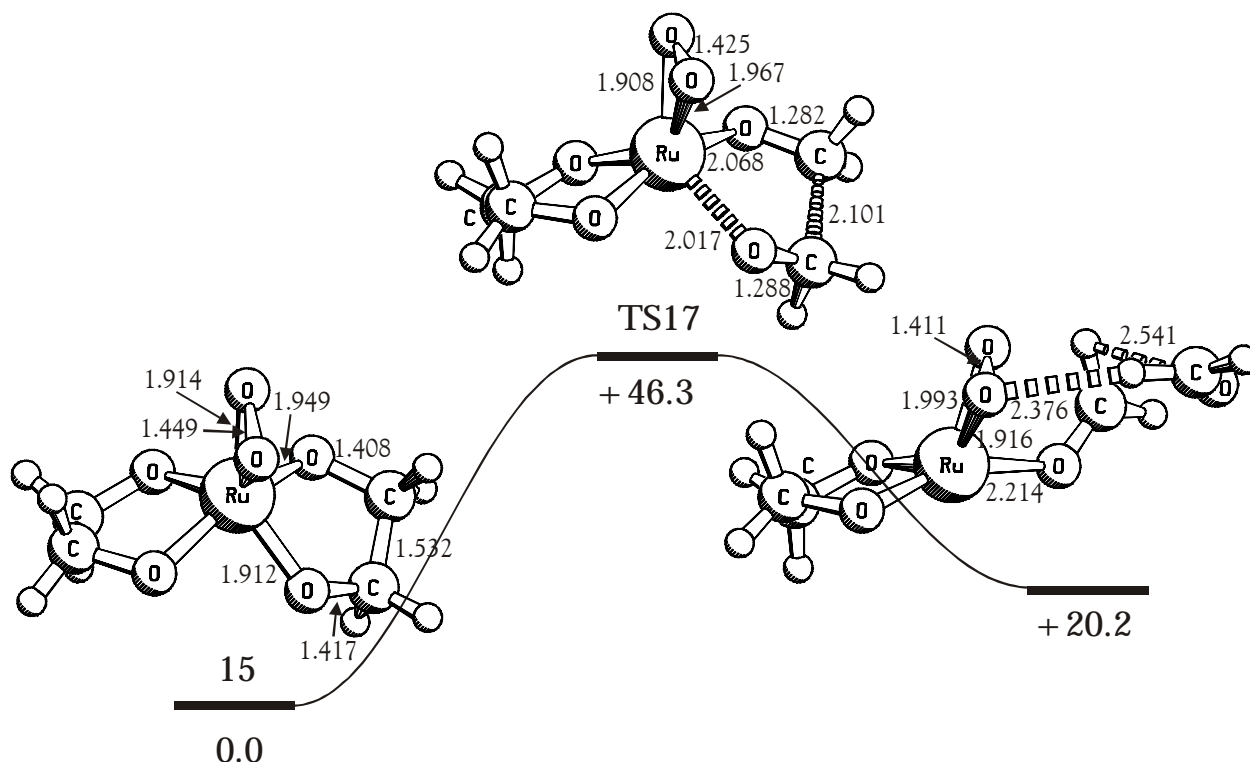


Abbildung 7.41: Berechnetes Energieprofil auf B3LYP/II-Niveau der C-C-Bindungsspaltung an Peroxo-Rutheniumbis(dioxolan). Bindungslängen in Å, Energien in kcal/mol.

Der in Abbildung 7.42 gezeigte Peroxo-Osmiumbis(dioxolan)komplex (**16**) ist um 106.3 kcal/mol stabiler als die Edukte und damit im Vergleich zum Rutheniumkomplex (**15**) etwas weniger favorisiert. Die Bildung aus dem Dioxo-Osmiumbis(dioxolan)komplex (**14**) ist um 29.4 kcal/mol endotherm. Wie in allen bisherigen Fällen ist auch hier die in Abbildung 7.43 dargestellte Aktivierung der Spaltungsreaktion und die Produktbildung noch unvorteilhafter als bei der analogen Rutheniumverbindung (**15**).

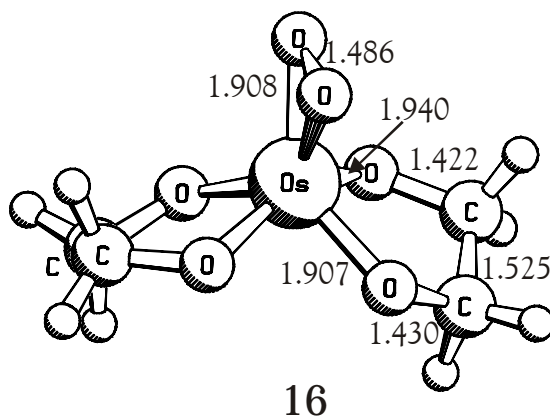


Abbildung 7.42: Optimierte Geometrie des Peroxo-Osmiumbis(dioxolans). Bindungslängen in Å.

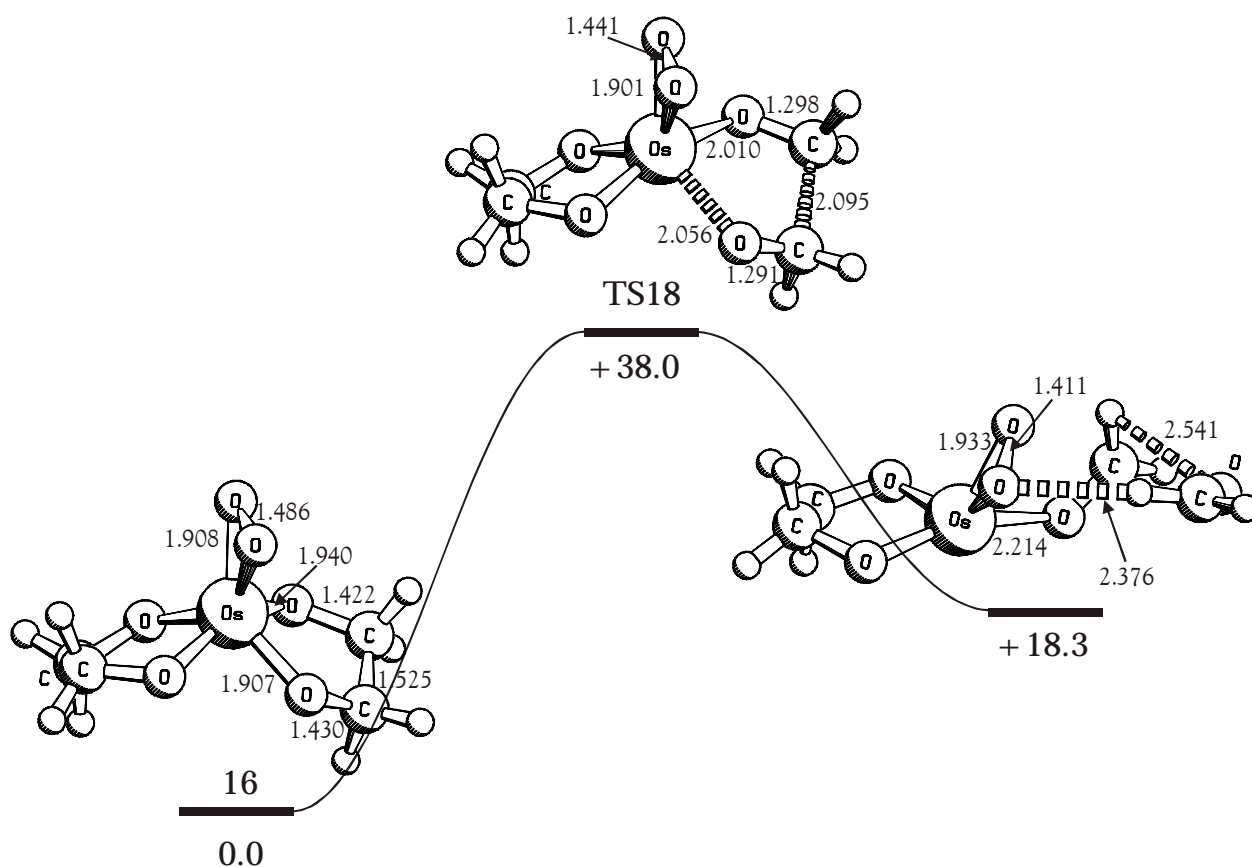


Abbildung 7.43: Auf B3LYP/II-Niveau berechnetes Energiediagramm der C-C-Bindungsspaltung an Peroxo-Osmiumbis(dioxolane). Bindungslängen in Å, Energien in kcal/mol relativ zum Eduktkomplex.

7.5 Lösungsmittleffekte

Dieses Kapitel wird sich mit dem Einfluss eines Lösungsmittels auf die relativen Energien ausgewählter stationärer Punkte befassen. Die Auswahl der stationären Punkte wurde dabei auf die Minima des Dioxo-Rutheniumdioxolans, des Trioxo-Rutheniumdioxolans und des Rutheniumbisdioxolans und deren Übergangszustände für die C-C-Bindungsspaltung beschränkt, um einerseits den Rechenaufwand zu reduzieren, andererseits dennoch je einen Vertreter der Komplexe der wichtigen Oxidationsstufen +IV, +VI und +VIII zu untersuchen.

Für die Studie wurde das COSMO-Modell ausgewählt, da damit während der Untersuchung von Lösungsmittleffekten bei der Platin- und Rhodiumkatalysierten Hydratisierung von Alkinen¹⁸⁰ in unserem Arbeitskreis bereits positive Erfahrungen gesammelt werden konnten. Als Lösungsmittel wurden Wasser als polares und Tetrachlorkohlenstoff als unpolares Medium untersucht. Tetrachlorkohlenstoff ist das traditionelle Lösungsmittel für die C-C-Spaltungsreaktionen mit Rutheniumtetraoxid, während in den letzten Jahren ein Gemisch von Wasser und Aceton im Verhältnis 1:1 zur Bildung von 1,2-Diolen und α -Ketolen eingesetzt wurde.

Für die Optimierung der stationären Punkte wurden die Geometrien der entsprechenden Gasphasenstrukturen eingesetzt und jeweils unter dem Einfluss des Lösungsmittels nachoptimiert. Da sich die nachoptimierten Strukturen nur unwesentlich von den Gasphasenstrukturen unterscheiden, wurde hier auf eine erneute Abbildung verzichtet, die Geometriedaten sind jedoch im Anhang enthalten.

In Tabelle 7.5 sind die Gesamtenergien und relativen Energien bezüglich der Edukte für die Minima zusammengefasst. In allen Fällen beobachtet man eine leichte Stabilisierung der Komplexe gegenüber der Gasphase. Diese fällt für die polaren Verbindungen Dioxo-Rutheniumdioxolan und Trioxo-Rutheniumdioxolan in Wasser stärker aus, als in Tetrachlorkohlenstoff. Auf die Stabilität des unpolaren Komplexes Rutheniumbisdioxolan hat die Art des Lösungsmittels keinen Einfluss. Allerdings berücksichtigt das Modell nur den Einfluss eines Lösungsmittel-Kontinuums. Die Stabilisierung, die der Komplex

durch einzelne, die freien Koordinationsstellen besetzende Lösungsmittelmoleküle erfahren kann, bleiben unberücksichtigt.

Minima	CCl ₄		H ₂ O	
	E _{tot}	E _{rel}	E _{tot}	E _{rel}
Dioxo-Rutheniumdioxolan	-473.340013	-70.1	-473.346841	-74.4
Trioxo-Rutheniumdioxolan	-548.450110	-62.2	-548.458995	-67.8
Rutheniumbisdioxolan	-551.968916	-97.2	-551.968913	-97.2

Tabelle 7.5: Auf B3LYP/II-Niveau mit Solvensmodell COSMO berechnete Gesamtenergien E_{tot} in a.u. und relative Energien E_{rel} in kcal/mol bezüglich der Edukte.

Tabelle 7.6 zeigt die Gesamtenergien der Übergangszustände für die C-C-Bindungsspaltung und die Aktivierungsenergien bezüglich der Ausgangskomplexe. Wie bei den Minima hat die Art des Lösungsmittels nur bei den dipolaren Komplexen einen Einfluss auf die relativen Energien. Dieser rührt zu großen Teilen von der besseren Stabilisierung der Ausgangsverbindung in Wasser her, während sich die Übergangszustände nicht so gut stabilisieren lassen. Das hat zur Folge, dass die Anregungsenergien der Spaltungsreaktionen im unpolaren Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff geringer sind, als im polaren Wasser.

Übergangszustände	CCl ₄		H ₂ O	
	E _{tot}	E _{rel}	E _{tot}	E _{rel}
TS-Dioxo-Rutheniumdioxolan	-473.257907	+51.5	-473.255655	+57.2
TS-Trioxo-Rutheniumdioxolan	-548.426233	+15.0	-548.426272	+20.5
TS-Rutheniumbisdioxolan	-551.919518	+31.0	-551.919603	+31.0

Tabelle 7.6: Auf B3LYP/II-Niveau mit Solvensmodell COSMO berechnete Gesamtenergien E_{tot} in a.u. und relative Energien E_{rel} in kcal/mol der Übergangszustände für die C-C-Bindungsspaltung bezüglich der Ausgangskomplexe.

Im Zusammenhang mit dem Experiment ist dieses Ergebnis ein weiteres Indiz, weshalb in Tetrachlorkohlenstoff eher Spaltprodukte der Reaktion von Rutheniumtetraoxid mit Olefinen auftreten, während im polaren Lösungsmittelgemisch Aceton/Wasser 1,2-Diole und α -Ketole erhalten werden.

8 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die Reaktionen von Rutheniumtetroxid und Osmiumtetroxid mit Olefinen untersucht. Das besondere Augenmerk lag dabei auf der Aufklärung des Mechanismus der C-C-Bindungsspaltung, wie sie für Ruthenium beobachtet wird, und der Klärung der Frage, weshalb Osmium nicht ebenfalls zu so glatten C-C-Spaltungsreaktionen fähig ist. Im vorangegangenen Kapitel wurden die gefundenen stationären Punkte auf der Potentialhyperfläche vorgestellt. Das vorliegende Kapitel fasst die gewonnenen Informationen über die Beziehung der einzelnen Spezies untereinander zusammen und diskutiert den katalytischen Zyklus der C-C-Bindungsspaltung, sowie die unterschiedlichen Reaktionsweisen des Osmium- und Rutheniumtetroxids mit Olefinen.

Die präsentierten Ergebnisse zeigen, dass auch bei Ruthenium die Addition des Olefins an das Tetraoxid durch eine [3+2]-Cycloaddition geschieht, wie es schon für das Osmium mit Hilfe von theoretischen Arbeiten vorhergesagt wurde. Die Reaktion ist im Falle des Rutheniums mit -64.8 kcal/mol stark exotherm. Allerdings läuft die beobachtete Spaltungsreaktion nicht, wie vielfach postuliert, an dem entstehenden zyklischen Dioxo-Rutheniumdioxolan (**3**) ab. Dort ist die Aktivierungsbarriere mit 49.3 kcal/mol viel zu hoch (Abbildung 8.2). Ausgehend von **3** wird vielmehr ein weiteres Olefin addiert und ein bizyklisches Rutheniumbisdioxolan gebildet (Abbildung 8.1). Diese Reaktion von **3** zu **7a** setzt weitere 25.8 kcal/mol Reaktionsenergie frei. Da die C-C-Bindungsspaltung auch an dieser Ruthenium(IV)-Zwischenstufe mit einer Aktivierungsbarriere von 29.6 kcal/mol sowohl kinetisch als auch thermodynamisch, die gebildeten Produkte sind um 18.7 kcal/mol instabiler als der Ausgangskomplex, sehr unvorteilhaft ist, muss eine Weiterreaktion erfolgen.

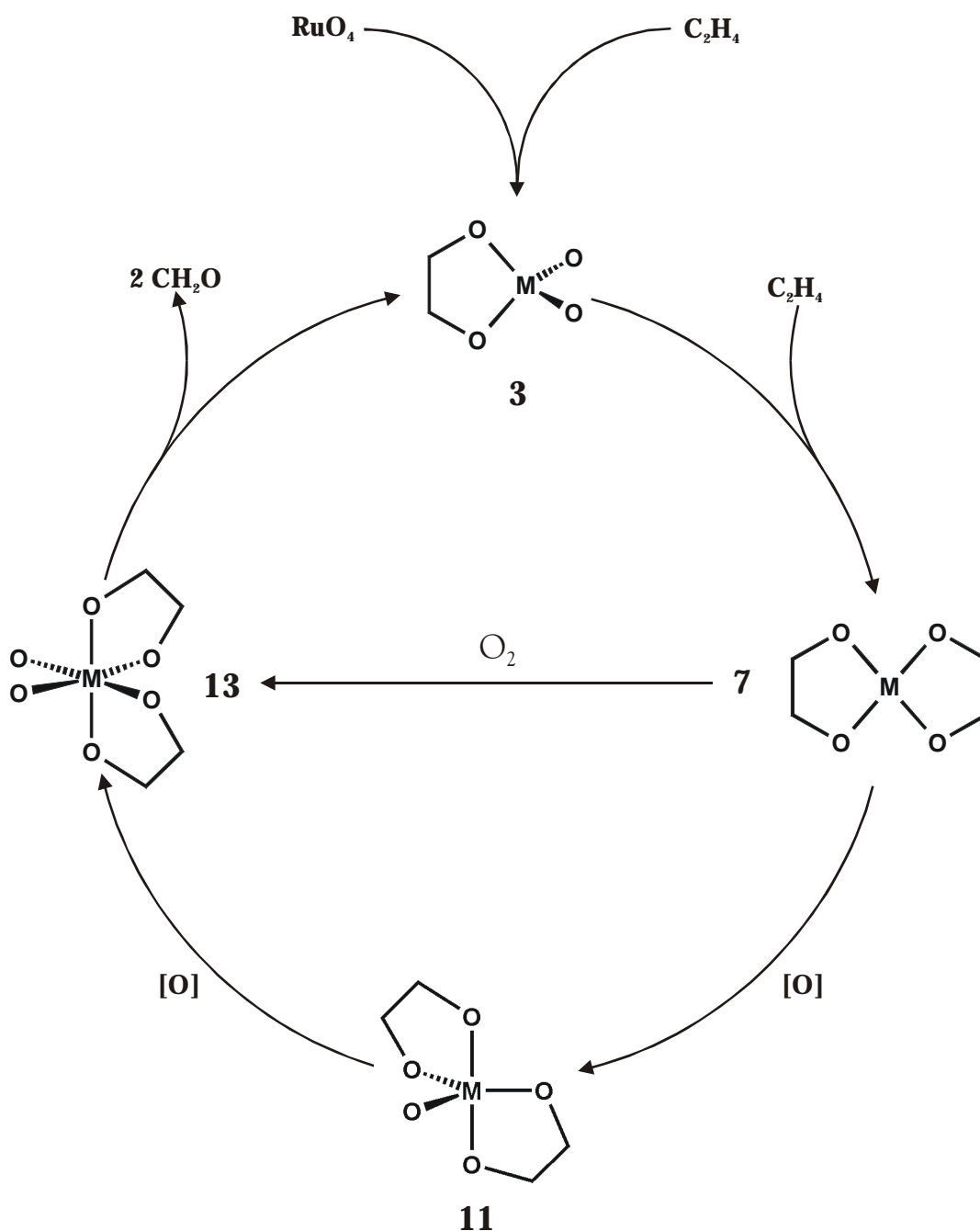


Abbildung 8.1: Katalytischer Zyklus der C-C-Bindungsspaltung mit Rutheniumtetroxid.

Tatsächlich gelangt man durch Sauerstoffübertragung zu dem sehr stabilen Oxidationsprodukt Oxo-Rutheniumbisdioxolan (**11**). Auch in Abwesenheit eines Oxidationsmittels konnte ein solcher Komplex

experimentell nachgewiesen werden¹⁵³. Daher ist es sehr wahrscheinlich, dass die koordinativ ungesättigte Verbindung **7** sogar mit Luftsauerstoff zu **11** oxidiert werden kann. Der Weg zu den Spaltungsprodukten bleibt aber auch von dieser Zwischenstufe aus durch eine Aktivierungsbarriere von 39.8 kcal/mol versperrt. Eine weitere Sauerstoffübertragung ist nötig, um aus **11** den Ruthenium(VIII)-Komplex **13** zu machen. Dieser Schritt ist mit 7.1 kcal/mol endotherm, eine Barriere, die jedoch bei einer relativen Gesamtenergie von -155.4 kcal/mol bezüglich der Edukte von **11** nur ein kleines Hindernis ist. Die Spaltung von **13** in das Dioxo-Rutheniumbisdioxolan (**3**) benötigt lediglich 4.0 kcal/mol Aktivierungsenergie, bevor das sehr stabile Addukt zweier Formaldehydmoleküle an **3** gebildet wird. Die theoretisch berechnete Bildung eines stabilen Adduktes des Reaktionsprodukte an den Katalysator deckt sich auch mit der experimentell beobachteten Deaktivierung, die ebenfalls auf solche Addukte zurückgeführt wurde. Nach Ablösung der Reaktionsprodukte ist der katalytische Zyklus geschlossen.

Neben der Oxidation von **7** zu **11** durch die Übertragung eines Sauerstoffatoms ist auch die direkte Oxidation durch Luftsauerstoff zum Dioxokomplex **13** denkbar. Der Ruthenium(IV)-Komplex **7** hat einen Triplett-Grundzustand und kann daher spin-erlaubt mit molekularem Sauerstoff reagieren. Ein weiterer Vorteil der direkten Oxidation liegt in der Sterik der Reaktion: Die Übertragung eines zweiten Sauerstoffatoms in cis-Position auf den Oxokomplex **11** ist sterisch stark gehindert; Einem potentiellen Oxidationsmittel steht eher die trans-Position offen. Die direkte Addition eines O₂-Moleküls vermeidet diese Komplikation und ist um 16.3 kcal/mol exotherm.

Insgesamt ist der Zyklus vom ersten Schritt an stark exotherm. Die ersten drei Reaktionsschritte benötigen in der Gasphase und bei unendlicher Verdünnung lediglich 3.1 kcal/mol Aktivierungsenergie. Nachfolgend müssen bis zum höchsten Punkt des weiteren Reaktionspfades, dem Übergangszustand für die C-C-Spaltung an **13** (**TS15**), nur 11.1 kcal/mol aufgebracht werden. Dem stehen am niedrigsten Punkt der Potentialhyperfläche 155.4 kcal/mol freiwerdende Energie gegenüber. Es hängt von der Ablösung der gebildeten Spaltprodukte vom Zentralmetall ab, den Katalysator wieder in den Zyklus zurückzuführen.

Bei Abwesenheit eines Co-Oxidationsmittels und Vermeidung von Luftsauerstoff kommt es lediglich zur Bildung des Oxo-Rutheniumbis-dioxolankomplexes **11**, der dann langsam in protisch polarem Medium zum 1,2-Diol hydrolysiert wird oder in einer Konkurrenzreaktion unter 1,3-H-Shift das α -Ketol bildet.

Die in Abbildung 8.3 gezeigte Spaltungsreaktion auf dem gleichen Weg mit Osmiumtetroxid ist insofern erschwert, als die Aktivierungsbarriere für den letzten Schritt an dem zu **13** analogen Osmiumkomplex **14** immer noch 22.1 kcal/mol beträgt. Sämtliche berechneten Aktivierungsbarrieren für die C-C-Spaltungsreaktion liegen für die Osmiumkomplexe deutlich höher als die der analogen Rutheniumkomplexe. Auch konnte nur bei **14** eine exotherme Bildung der Spaltungsprodukte gefunden werden. Daher reagiert Osmiumtetroxid im Allgemeinen nicht unter Spaltung der C-C-Bindung mit Olefinen, sondern hydrolysiert den gebildeten Dioxolanring zum Glykol.

Nachdem die vorgestellten Ergebnisse klar zeigen, dass die Spaltung der C-C-Bindung von Olefinen mit Rutheniumtetroxid über einen Ruthenium(VIII)-Komplex verläuft, konnten die bisher widersprüchlichen experimentellen Beobachtungen neu interpretiert und in den vorgeschlagenen Mechanismus integriert werden. Den Beweis der Richtigkeit dieser Interpretation der Ergebnisse kann jedoch nur das Experiment bringen. Anhand der vorgestellten Ergebnisse sind leicht entsprechende experimentelle Ansätze zu entwerfen, die zu einer weiteren Verbesserung des Verständnisses der oxidativen C-C-Spaltung beitragen. So stellt sich zur Zeit noch die Frage, wie die Oxidation der vorgestellten Ruthenium(IV)- und Ruthenium(VI)-Komplexe genau abläuft und wie die konkurrierenden Reaktionswege zur Bildung von 1,2-Diolen und α -Ketolen zur Bildung eines einheitlichen Produktes beeinflusst werden können.

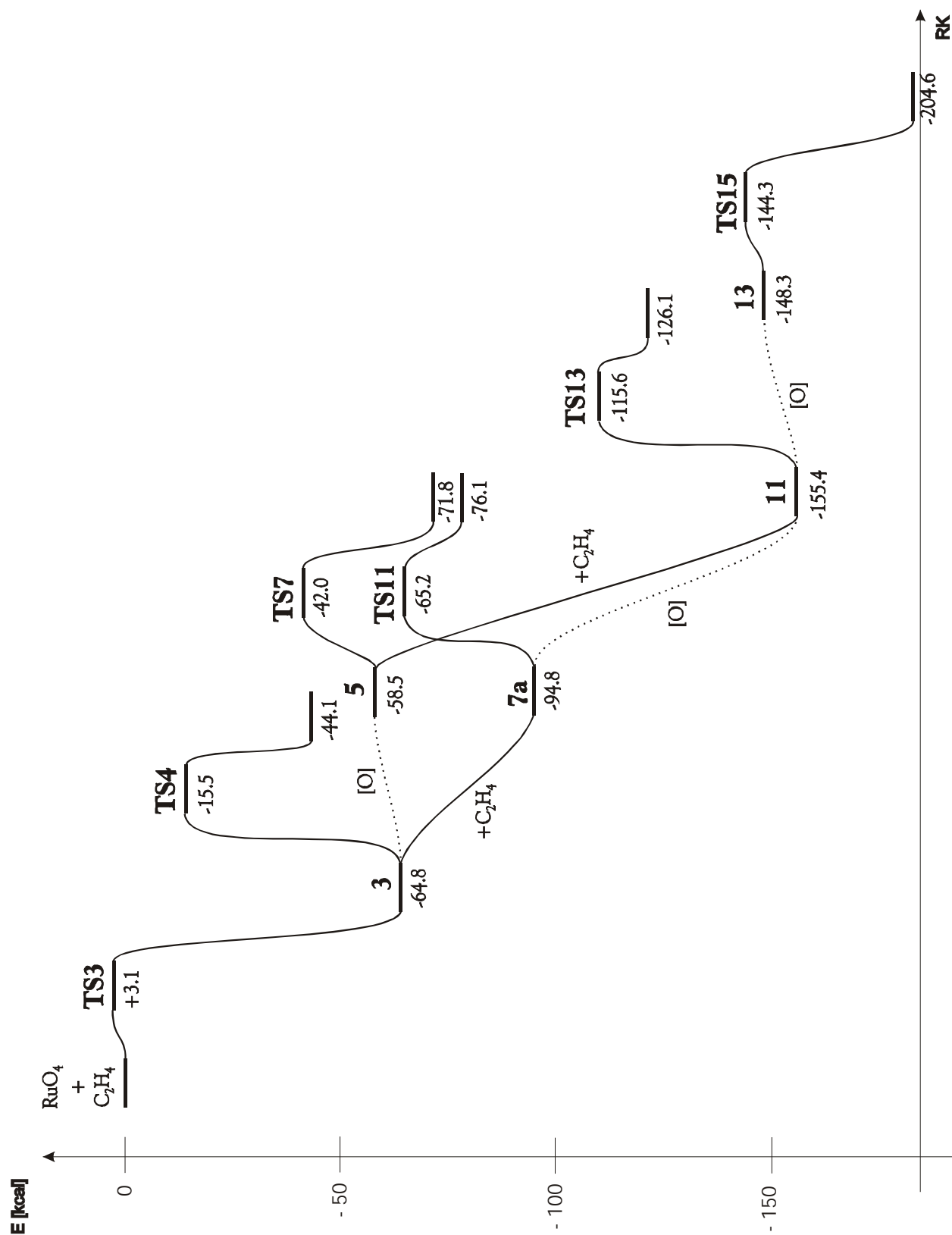


Abbildung 8.2: Energieprofil der C-C-Spaltungsreaktion von Ethylen an Rutheniumtetroxid. Energien in kcal/mol auf B3LYP/II-Niveau.

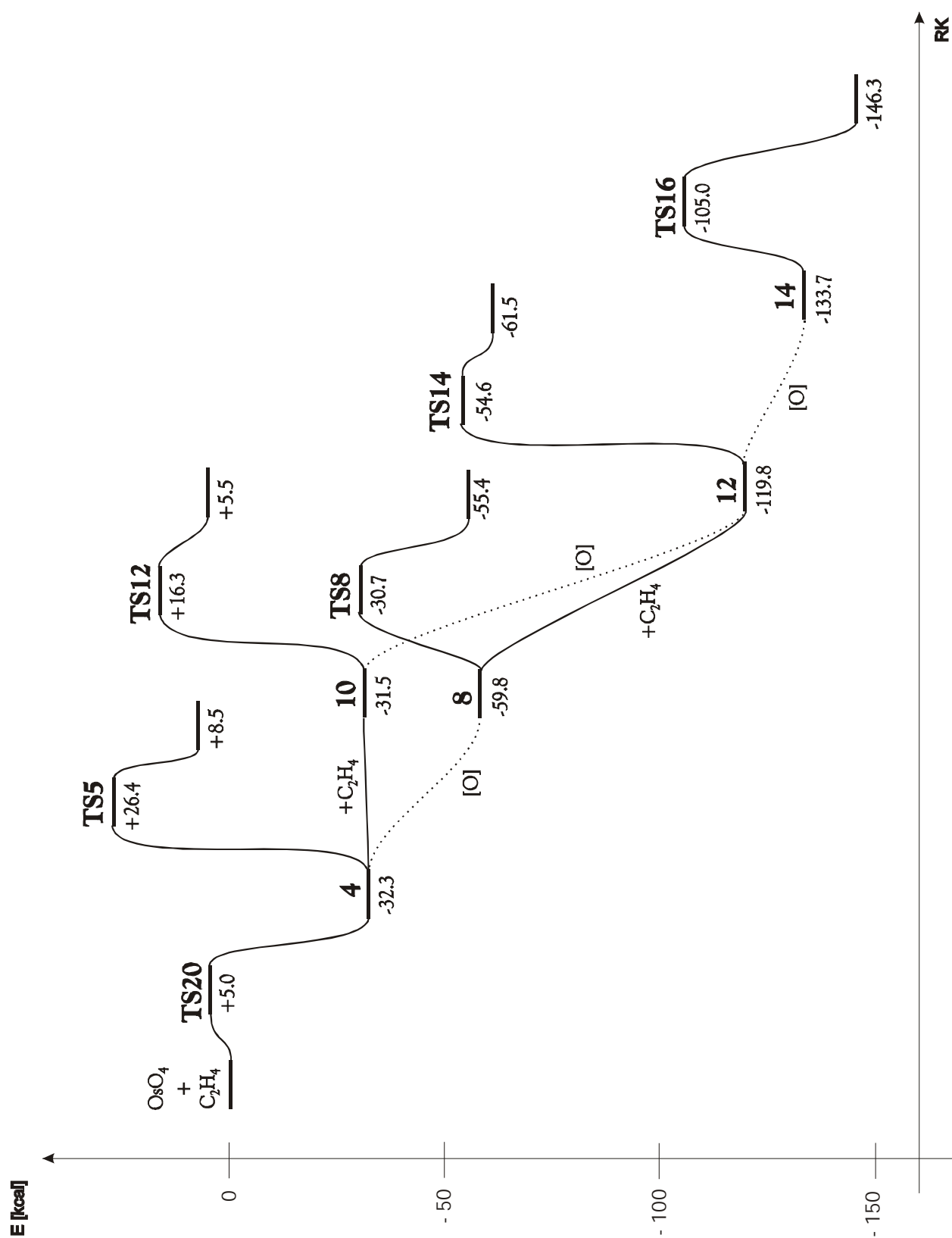


Abbildung 8.3: Energieprofil der C-C-Spaltungsreaktion von Ethylen an Osmiumtetroxid. Energien in kcal/mol auf B3LYP/II-Niveau.

Anhang A: Geometriedaten

1 Rutheniumtetraoxid:

5
SCF Done: E(RB+HF-LYP) = -394.642398430 A.U.
Ru .000000 .000000 .000000
O .988444 .988444 .988444
O -.988444 -.988444 .988444
O -.988444 .988444 -.988444
O .988444 -.988444 -.988444

2 Rutheniumoxetan (lokales Minimum):

11
SCF Done: E(RB+HF-LYP) = -473.230036322 A.U.
C -2.279799 .280090 .000052
C -1.586571 -1.051094 -.000034
O -1.150195 1.162025 -.000096
Ru .415358 -.029630 .000017
O 1.143640 1.551723 -.000583
O .872507 -.839021 1.437475
O .872451 -.839998 -1.436914
H -2.884598 .467531 -.895456
H -2.884341 .467574 .895745
H -1.608054 -1.641544 -.912800
H -1.607760 -1.641657 .912604

2a Rutheniumoxetan (globales Minimum):

11
 SCF Done: E(RB+HF-LYP) = -473.232530735 A.U.
 C -1.401326 1.162963 -.000041
 C -2.296256 -.060514 -.000017
 O -1.309495 -1.070316 .000057
 Ru .401096 -.044120 .000000
 O .931538 -.738854 -1.476506
 O 1.080089 1.556478 -.000123
 O .931526 -.738588 1.476634
 H -2.927119 -.136032 .895714
 H -2.927069 -.136103 -.895778
 H -1.338888 1.764475 .906562
 H -1.338915 1.764471 -.906645

3 Dioxo-Rutheniumdioxolan:

11
 SCF Done: E(RB+HF-LYP) = -473.331539100 A.U.
 Ru .000000 .000000 .856087
 O .000000 1.284338 -.547313
 O .000000 -1.284338 -.547313
 C .283913 .702296 -1.833916
 C -.283913 -.702296 -1.833916
 H -.169609 1.352572 -2.590670
 H 1.372221 .688449 -1.979998
 H .169609 -1.352572 -2.590670
 H -1.372221 -.688449 -1.979998
 O 1.514249 .031681 1.637996
 O -1.514249 -.031681 1.637996

Osmiumtetraoxid OsO₄:

5
 SCF Done: E(RB+HF-LYP) = -391.936175409 A.U.
 O .000000 1.618748 .572308
 Os .000000 .000000 .000001
 O .000000 .000000 -1.716938
 O 1.401877 -.809374 .572308
 O -1.401877 -.809374 .572308

4 Dioxo-Osmiumdioxolan:

11
 SCF Done: E(RB+HF-LYP) = -470.573432853 A.U.
 C 2.311374 .615410 -.438112
 C 2.311374 -.615410 .438112
 O .994840 -.712949 1.028831
 Os -.448435 .000000 .000000
 O -1.288695 -1.259536 -.791946
 O .994840 .712950 -1.028830
 O -1.288697 1.259536 .791946
 H 3.028681 .564926 -1.263171
 H 2.494437 1.527362 .143693
 H 3.028681 -.564927 1.263171
 H 2.494435 -1.527362 -.143693

5 Trioxo-Rutheniumdioxolan

12
 SCF Done: E(RB+HF-LYP) = -548.444312814 A.U.
 C -2.252711 .781462 -.236611
 O -.948370 1.272050 -.013511
 Ru .555143 -.014559 -.001324
 O 1.304757 -1.030704 -1.158061
 C -2.247795 -.676373 .218625
 O -1.038455 -1.185646 -.269126
 O .893601 -.540000 1.592553
 O 1.461136 1.451251 -.150251
 H -2.942167 1.400528 .352426
 H -2.503231 .865992 -1.302614
 H -3.076955 -1.250892 -.213937
 H -2.282275 -.741191 1.317484

6 Oxo-Peroxo-Rutheniumdioxolan:

12
 SCF Done: E(RB+HF-LYP) = -548.468988314 A.U.
 C -2.096621 .330776 .594630
 C -1.999036 -.807964 -.405229
 O -.744366 -.688660 -1.088619
 Ru .589348 .290150 -.130164
 O 1.891483 -1.134438 -.229024
 O -.794929 .490362 1.176288
 O .924924 1.760935 -.851732
 H -2.797360 .116234 1.409524
 H -2.390982 1.269067 .104573
 H -2.792406 -.773893 -1.161741
 H -2.025399 -1.784048 .096866
 O 1.866703 -.504027 1.055211

7 Rutheniumbisdioxolan, Singulett:

17
 SCF Done: E(RB+HF-LYP) = -551.953205669 A.U.
 C -2.677182 -.604309 .466780
 C -2.677185 .604308 -.466762
 O -1.402784 1.242858 -.353669
 Ru -.000001 -.000004 -.000012
 O 1.402795 -1.242848 -.353683
 C 2.677195 -.604295 -.466760
 C 2.677176 .604308 .466793
 O 1.402776 1.242853 .353676
 O -1.402779 -1.242856 .353686
 H -3.449638 -1.344840 .221047
 H -2.827142 -.288071 1.509891
 H -3.449645 1.344836 -.221032
 H -2.827139 .288066 -1.509872
 H 3.449654 -1.344824 -.221031
 H 2.827110 .288054 1.509903
 H 2.827161 -.288044 -1.509867
 H 3.449640 1.344841 .221090

7a Rutheniumbisdioxolan, Triplett:

17
 SCF Done: E(UB+HF-LYP) = -551.965147579 A.U.
 C 2.515565 .668987 .788859
 C 2.800294 -.533053 -.115588
 O 1.557832 -1.171809 -.316761
 Ru .000007 -.000162 -.266670
 O -1.557541 1.171863 -.316820
 C -2.800149 .533330 -.115818
 C -2.515805 -.668583 .788878
 O -1.295911 -1.236922 .314527
 O 1.295683 1.237040 .314216
 H 3.288462 1.447485 .752582
 H 2.379680 .354893 1.833260
 H 3.515549 -1.231752 .340293
 H 3.216204 -.195487 -1.078628
 H -3.515419 1.232204 .339777
 H -2.380048 -.354361 1.833253
 H -3.215901 .195651 -1.078888
 H -3.288790 -1.446989 .752561

7b Rutheniumbisdioxolan, Quintett:

17

SCF Done: E(UB+HF-LYP) = -551.962139161 A.U.

C	2.739620	.641206	.423407
C	2.739963	-.640197	-.423496
O	1.457397	-1.241039	-.322054
Ru	.000000	-.000410	-.000001
O	-1.456533	1.241050	-.322453
C	-2.739620	.641201	-.423412
C	-2.739962	-.640193	.423505
O	-1.457396	-1.241036	.322068
O	1.456532	1.241053	.322441
H	3.505216	1.355143	.089739
H	2.937052	.403005	1.479331
H	3.506244	-1.353557	-.090166
H	2.936842	-.401736	-1.479467
H	-3.505217	1.355141	-.089752
H	-2.936839	-.401720	1.479474
H	-2.937052	.402988	-1.479333
H	-3.506244	-1.353556	.090184

8 Trioxo-Osmiumdioxolan:

12

SCF Done: E(RB+HF-LYP) = -545.740072797 A.U.

C	-2.404760	.782470	-.222225
O	-1.083228	1.253167	-.001408
Os	.416491	-.007614	-.001207
O	1.192841	-1.046170	-1.129384
C	-2.404978	-.687355	.186022
O	-1.155780	-1.174765	-.247690
O	.785879	-.504931	1.600395
O	1.339357	1.442848	-.193308
H	-3.079734	1.393702	.387288
H	-2.657074	.908955	-1.282588
H	-3.200301	-1.261273	-.302170
H	-2.490357	-.794622	1.277568

9 Oxo-Peroxo-Osmiumdioxolan:

12
 SCF Done: E(RB+HF-LYP) = -545.699423590 A.U.
 C -2.409140 .292845 .623202
 C -2.346408 -.791414 -.435685
 O -1.044919 -.730076 -1.054682
 Os .336959 .133600 -.055862
 O 1.581331 -1.326628 -.204293
 O -1.089103 .409514 1.192905
 O .774975 1.613098 -.730357
 H -3.095787 .049193 1.439709
 H -2.689176 1.263835 .194721
 H -3.090510 -.657855 -1.227851
 H -2.462338 -1.791733 -.000792
 O 1.560493 -.719109 1.135758

10 Osmiumbisdioxolan, Singulett:

17
 SCF Done: E(RB+HF-LYP) = -549.160570835 A.U.
 C 2.728026 .677863 .350147
 C 2.728465 -.677369 -.349606
 O 1.415163 -1.250300 -.211981
 Os .000000 -.000162 -.000005
 O -1.414773 1.250578 -.210977
 C -2.728033 .677861 -.350122
 C -2.728458 -.677371 .349631
 O -1.415160 -1.250302 .211976
 O 1.414770 1.250580 .210972
 H 3.447806 1.385320 -.076486
 H 2.938489 .574035 1.422875
 H 3.447820 -1.384761 .077862
 H 2.940139 -.573606 -1.422104
 H -3.447805 1.385319 .076524
 H -2.940111 -.573610 1.422133
 H -2.938517 .574030 -1.422845
 H -3.447822 -1.384762 -.077824

10a Osmiumbisdioxolan, Triplett:

17
SCF Done: E(UB+HF-LYP) = -549.163252134 A.U.
C 2.760519 .689682 .335672
C 2.760754 -.689525 -.335043
O 1.451460 -1.224891 -.161951
Os .000000 -.000059 .000000
O -1.451330 1.225025 -.161771
C -2.760520 .689681 -.335671
C -2.760754 -.689525 .335044
O -1.451459 -1.224891 .161952
O 1.451329 1.225024 .161771
H 3.490836 1.376717 -.107255
H 2.963135 .610395 1.412611
H 3.490794 -1.376513 .108412
H 2.964031 -.610364 -1.411864
H -3.490837 1.376716 .107256
H -2.964030 -.610365 1.411865
H -2.963136 .610394 -1.412610
H -3.490793 -1.376514 -.108411

10b Osmiumbisdioxolan, Quintett:

17
SCF Done: E(UB+HF-LYP) = -549.144851214 A.U.
C .873250 2.640022 -.665779
C 1.559772 2.301873 .666192
O .857550 1.209824 1.255852
Os .000000 .000000 -.000113
O -.436124 -1.417638 -1.255761
C -.873250 -2.640022 -.665779
C -1.559772 -2.301873 .666192
O -.857550 -1.209824 1.255852
O .436124 1.417638 -1.255761
H 1.549581 3.153107 -1.360696
H .000000 3.286338 -.497059
H 1.553844 3.150628 1.361296
H 2.604564 2.004020 .497532
H -1.549581 -3.153107 -1.360696
H -2.604564 -2.004020 .497532
H .000000 -3.286338 -.497059
H -1.553844 -3.150628 1.361296

11 Oxo-Rutheniumbisdioxolan:

18
 SCF Done: E(RB+HF-LYP) = -627.184480297 A.U.

C	2.438070	-.738673	-.906014
O	1.220582	-1.280302	-.391638
Ru	.000000	-.000005	.332201
O	-1.220584	1.280310	-.391604
C	-2.438061	.738690	-.906011
C	-2.622763	-.646846	-.303494
O	-1.336341	-1.257667	-.267660
C	2.622759	.646861	-.303486
O	1.336335	1.257673	-.267642
H	3.252611	-1.424091	-.638910
H	2.360857	-.690345	-2.000710
H	3.286062	1.277780	-.908087
H	3.028662	.576455	.716564
H	-3.286072	-1.277759	-.908095
H	-2.360828	.690365	-2.000707
H	-3.028661	-.576441	.716559
H	-3.252606	1.424109	-.638922
O	.000003	-.000018	2.013483

12 Oxo-Osmiumbisdioxolan:

18
 SCF Done: E(RB+HF-LYP) = -624.424712878 A.U.

C	2.459862	-.748655	-.980704
O	1.217355	-1.270571	-.480433
Os	.000000	-.000001	.265315
O	-1.217354	1.270576	-.480423
C	-2.459860	.748665	-.980701
C	-2.649686	-.646830	-.404517
O	-1.353019	-1.248984	-.318636
C	2.649687	.646834	-.404506
O	1.353019	1.248987	-.318622
H	3.257612	-1.439806	-.685943
H	2.396540	-.727959	-2.076229
H	3.278780	1.278861	-1.041048
H	3.093201	.602204	.600344
H	-3.278778	-1.278851	-1.041066
H	-2.396535	.727979	-2.076226
H	-3.093202	-.602210	.600332
H	-3.257610	1.439812	-.685935
O	-.000002	-.000010	1.956165

13 Dioxo-Rutheniumbisdioxolan:

19

SCF Done: E(RB+HF-LYP) = -702.295869436 A.U.

C	-1.731788	1.697365	.428022
C	-2.643906	.622621	-.201097
O	-1.796032	-.318420	-.794561
Ru	.000015	-.555640	-.000042
O	1.795756	-.318359	.794890
C	2.643869	.622545	.201512
C	1.731964	1.697046	-.428435
O	.753802	.966524	-1.087765
O	-.753431	.966970	1.087256
O	.255329	-1.589261	-1.349300
O	-.255650	-1.588606	1.349670
H	-2.279705	2.318183	1.149980
H	-1.302503	2.330399	-.363021
H	-3.304780	1.043145	-.969864
H	-3.240795	.138594	.587513
H	3.304288	1.043411	.970477
H	1.302405	2.330402	.362205
H	3.241221	.138221	-.586555
H	2.280186	2.317578	-1.150410

14 Dioxo-Osmiumbisdioxolan:

19

SCF Done: E(RB+HF-LYP) = -699.561358297 A.U.

C	-1.745452	1.812639	.453032
C	-2.635867	.765454	-.229075
O	-1.760434	-.188515	-.796890
Os	.000094	-.438752	.000006
O	1.760856	-.188102	.796396
C	2.635834	.765833	.227877
C	1.744730	1.813621	-.452233
O	.746010	1.059653	-1.079578
O	-.747463	1.058135	1.080791
O	.279088	-1.512154	-1.321305
O	-.278183	-1.512654	1.321052
H	-2.291945	2.394223	1.205013
H	-1.312090	2.489563	-.297342
H	-3.254321	1.187904	-1.028630
H	-3.275093	.261645	.509804
H	3.255641	1.187546	1.026773
H	1.312117	2.489830	.299227
H	3.273745	.262325	-.512355
H	2.290324	2.395948	-1.204289

15 Peroxo-Rutheniumbisdioxolan:

19
 SCF Done: E(RB+HF-LYP) = -702.299935274 A.U.

C	-2.340810	-1.196025	-.749755
C	-2.657573	-.447266	.548994
O	-1.432626	-.272682	1.220691
Ru	.000000	.235092	.000000
O	.005530	2.007138	-.724496
O	-1.124604	-.671761	-1.252800
O	1.124604	-.671759	1.252801
C	2.340810	-1.196024	.749756
C	2.657573	-.447267	-.548994
O	1.432626	-.272684	-1.220691
H	-3.122675	-1.047463	-1.504227
H	-2.204666	-2.272157	-.572350
H	-3.336725	-1.023131	1.190465
H	-3.113439	.528900	.325006
H	3.336725	-1.023132	-1.190464
H	2.204667	-2.272156	.572353
H	3.113439	.528900	-.325007
H	3.122675	-1.047460	1.504228
O	-.005530	2.007139	.724494

16 Peroxo-Osmiumbisdioxolan:

19
 SCF Done: E(RB+HF-LYP) = -699.514481845 A.U.

C	-2.349325	-1.249935	-.757897
C	-2.656263	-.574362	.574169
O	-1.406806	-.350874	1.214370
Os	.000005	.203974	-.000031
O	.000542	1.961260	-.743172
O	-1.132576	-.683057	-1.252219
O	1.132661	-.682625	1.252371
C	2.349422	-1.249614	.758193
C	2.656310	-.574417	-.574066
O	1.406788	-.351202	-1.214289
H	-3.131386	-1.078634	-1.504928
H	-2.190757	-2.330254	-.642841
H	-3.272812	-1.203951	1.225399
H	-3.166446	.386699	.417959
H	3.272860	-1.204161	-1.225140
H	2.190862	-2.329964	.643411
H	3.166427	.386728	-.418185
H	3.131478	-1.078117	1.505181
O	-.000789	1.961447	.742831

19 Osmiumoxetan:

11
 SCF Done: E(RB+HF-LYP) = -470.509328575 A.U.

C	1.664269	-1.059351	-.000018
C	2.394851	.259227	-.000012
O	1.272222	1.159730	-.000020
Os	-.300286	-.016937	.000001
O	-.806967	-.828171	1.424233
O	-1.034089	1.562309	-.000074
O	-.807043	-.828320	-1.424120
H	3.000358	.445026	.894135
H	3.000375	.445024	-.894148
H	1.736651	-1.663253	.903786
H	1.736655	-1.663211	-.903849

19a Osmiumoxetan2:

11
 SCF Done: E(RB+HF-LYP) = -470.514049548 A.U.

C	-1.505019	1.176796	-.000020
C	-2.402887	-.048438	-.000009
O	-1.399730	-1.056877	.000029
Os	.292849	-.027872	.000000
O	.816062	-.736149	-1.479654
O	1.046714	1.532948	-.000075
O	.816062	-.736002	1.479724
H	-3.031576	-.138888	.894183
H	-3.031532	-.138937	-.894229
H	-1.489416	1.797291	.898297
H	-1.489445	1.797313	-.898322

TS1 [2+2]-Addition von Olefin an Rutheniumtetraoxid:

11
 SCF Done: E(RB+HF-LYP) = -473.159835972 A.U.

Ru	-0.419674	-0.000611	0.024859
O	0.661430	1.441160	-0.267855
O	-0.667236	-1.373169	-1.006398
O	-0.200815	-0.535112	1.638464
O	-1.909963	0.820802	-0.242028
C	2.340529	0.515524	-0.111789
C	2.006788	-0.846709	-0.149419
H	2.596386	0.984633	0.834487
H	2.711960	1.016573	-0.999153
H	2.019336	-1.441054	0.756076
H	1.986770	-1.375594	-1.095415

TS2 Umlagerung des Oxetans 2a zum Dioxolan:

11
 SCF Done: E(RB+HF-LYP) = -473.195723622 A.U.
 Ru - .453607 - .030551 .012503
 O -1.314296 - .242736 -1.462607
 C 2.112119 - .530736 .003486
 O .964583 -1.308959 - .269895
 O - .986645 - .566416 1.556548
 O - .112774 1.786062 .162330
 H 2.499925 - .769695 1.002150
 H 2.892220 - .722319 - .748054
 C 1.634962 .949778 - .067324
 H 1.969196 1.586419 .743123
 H 1.707956 1.391981 -1.055345

TS2a out-of-plane Umlagerung Oxetan zu Dioxolan:

11
 SCF Done: E(RB+HF-LYP) = -473.199415925 A.U.
 C -1.908718 - .848834 - .138407
 C -2.140977 .623681 - .384369
 O - .959931 1.312023 .021575
 Ru .481694 - .029278 .046868
 O - .158978 - .972584 1.354747
 O 1.642012 1.243671 .105912
 O 1.031681 -1.126974 -1.168460
 H -2.316252 -1.317856 .748251
 H -1.695284 -1.516974 - .969579
 H -2.970901 .998020 .229143
 H -2.352211 .826854 -1.443519

TS3 [3+2]-Addition von Olefin an Rutheniumtetraoxid:

11
 SCF Done: E(RB+HF-LYP) = -473.225118732 A.U.
 C -2.456336 .681206 - .000001
 C -2.456331 - .681209 .000001
 O - .215587 1.318798 - .000004
 Ru .884880 .000000 .000000
 O 1.804735 - .000001 1.422705
 O - .215599 -1.318788 .000003
 O 1.804737 - .000007 -1.422704
 H -2.527099 1.247034 - .923319
 H -2.527098 1.247036 .923316
 H -2.527087 -1.247040 - .923316
 H -2.527086 -1.247038 .923318

TS4 C-C-Spaltung an Dioxo-Rutheniumdioxolan:

11			
SCF Done:	E(RB+HF-LYP) =		-473.252614810 A.U.
C	1.924234	-.725717	-.860965
C	2.340709	.548936	.661455
O	1.172322	.964039	.963904
Ru	-.698148	-.006524	-.052629
O	-1.662981	-.819343	1.084584
O	.839502	-1.247802	-.382577
O	-1.014176	1.302864	-1.078527
H	2.749094	-1.419688	-1.053830
H	1.860440	.132288	-1.532745
H	2.998996	1.195367	.061547
H	2.843004	-.158304	1.338692

TS5 C-C-Spaltung an Dioxo-Osmiumdioxolan:

12			
SCF Done:	E(RB+HF-LYP) =		-470.480407167 A.U.
C	2.340357	-1.102383	-.042879
C	2.341717	1.101346	-.043705
O	1.171727	1.323888	-.487215
Os	-.468758	.000019	.011704
O	-1.426117	-1.356623	-.419496
O	1.170662	-1.323767	-.487733
O	-1.424589	1.358217	-.417825
O	.030441	-.000769	1.677360
H	2.489258	-1.042408	1.040513
H	3.186933	-1.364127	-.684352
H	3.187871	1.361597	-.686393
H	2.492147	1.042162	1.039530

Produkt zu TS5:

11			
SCF Done:	E(RB+HF-LYP) =		-470.508382593 A.U.
C	1.751076	1.721150	.232993
O	.737831	1.206881	-.281066
Os	-.722606	-.034098	.015894
O	-.789548	-.674611	1.597666
O	-1.700953	-.298547	-1.355392
O	3.582147	-.227064	-.004179
C	3.218710	-1.330242	-.352409
H	2.361377	2.375143	-.388515
H	2.005916	1.542390	1.276461
H	2.166439	-1.547617	-.614746
H	3.929780	-2.177194	-.420863

TS6 1,3-H-shift an Rutheniumbisdioxolan:

17
 SCF Done: E(RB+HF-LYP) = -551.851377666 A.U.

C	-2.743712	-.623407	.246368
O	-1.470212	-1.264084	.259016
Ru	-.024344	-.036444	.081628
O	1.593415	1.234828	-.022883
C	2.704753	.464859	.602642
C	2.653366	-.579427	-.464837
O	1.490195	-1.221885	-.450930
C	-2.628861	.744439	-.432376
O	-1.346249	1.310648	-.154798
H	-3.464125	-1.282829	-.257087
H	-3.071024	-.507848	1.291013
H	-3.401961	1.449725	-.097439
H	-2.722278	.636462	-1.522868
H	3.506078	-1.082868	-.921202
H	2.410608	.131450	1.604511
H	2.158693	.658978	-1.068241
H	3.604657	1.085606	.625669

TS7 C-C-Spaltung an Trioxo-Rutheniumdioxolan:

12
 SCF Done: E(RB+HF-LYP) = -548.418049235 A.U.

C	-2.316339	.925200	-.147841
C	-2.092287	-1.012379	.125611
O	-.987937	-1.274597	-.480956
Ru	.608671	.005640	.000709
O	1.466699	1.481324	-.179641
O	-1.116190	1.339702	-.351302
O	1.572729	-1.186285	-.756010
O	.374441	-.287413	1.687054
H	-2.760082	1.090853	.842739
H	-3.006107	.964837	-1.001797
H	-2.999919	-1.440570	-.312680
H	-2.041573	-.922038	1.220761

Produkt zu TS7:

12
 SCF Done: E(RB+HF-LYP) = -548.465489586 A.U.
 C 2.601145 -1.810296 -.288433
 O 2.415705 -.676999 .102454
 C 1.762466 2.215295 .105488
 O .968237 2.117300 -.802819
 O -.340617 .495608 1.544952
 Ru -.886710 -.181475 .070830
 O -2.092104 .606359 -.841927
 O -.554896 -1.825359 -.273932
 H 3.620861 -2.229174 -.396511
 H 1.759800 -2.485322 -.538333
 H 2.722752 2.750599 -.017341
 H 1.559549 1.783523 1.103525

TS8 C-C-Spalung an Trioxo-Osmiumdioxolan:

12
 SCF Done: E(RB+HF-LYP) = -545.688347903 A.U.
 C 2.340357 -1.102383 -.042879
 C 2.341717 1.101346 -.043705
 O 1.171727 1.323888 -.487215
 Os -.468758 .000019 .011704
 O -1.426117 -1.356623 -.419496
 O 1.170662 -1.323767 -.487733
 O -1.424589 1.358217 -.417825
 O .030441 -.000769 1.677360
 H 2.489258 -1.042408 1.040513
 H 3.186933 -1.364127 -.684352
 H 3.187871 1.361597 -.686393
 H 2.492147 1.042162 1.039530

Produkt zu TS8:

12
 SCF Done: E(RB+HF-LYP) = -545.733044374 A.U.
 C 2.927922 -1.805773 -.230582
 O 2.797285 -.606892 -.127309
 O -.298881 -1.796976 -.449591
 Os -.654428 -.206032 .065384
 O .147588 .429135 1.431867
 O -1.916719 .640873 -.705315
 O .712256 2.554438 -.640422
 C 1.710311 2.672307 .033187
 H 2.053980 -2.477935 -.319311
 H 3.927148 -2.287151 -.238922
 H 2.298676 3.612782 .039740
 H 2.095051 1.846898 .659815

TS9 C-C-Spaltung an Oxo-Peroxo-Rutheniumdioxolan:

12
 SCF Done: E(RB+HF-LYP) = -548.401776942 A.U.
 C 2.075060 1.387934 .387666
 O .864024 1.416753 -.021101
 Ru -.409287 -.094766 .095717
 O -2.121507 .918495 .030259
 O -1.962177 -.053135 -.980949
 C 2.365832 -.853926 -.384731
 O 1.230771 -.963073 -.925628
 O -.448985 -1.344320 1.255077
 H 2.782219 2.057651 -.105552
 H 2.323216 .998996 1.375610
 H 2.511675 -1.140995 .663618
 H 3.249176 -.747753 -1.024115

Produkt zu TS9:

12
 SCF Done: E(RB+HF-LYP) = -548.422330552 A.U.
 C -3.391262 -1.069139 -.616734
 O -3.547288 .099335 -.325072
 C -1.635753 1.544263 .507659
 O -.625407 1.319047 -.160523
 Ru .803055 -.189742 .082283
 O .022748 -1.093203 1.282530
 O 2.361986 .852602 -.361178
 O 2.492505 -.502229 -.819463
 H -4.227932 -1.666511 -1.026371
 H -2.422470 -1.585781 -.492369
 H -1.857961 .986789 1.422286
 H -2.300330 2.359013 .200097

TS10 C-C-Spaltung an Oxo-Peroxo-Osmiumdioxolan:

12
 SCF Done: E(RB+HF-LYP) = -545.598119619 A.U.
 C -2.092739 1.555963 -.432081
 O -.915973 1.314303 .008644
 Os .389978 -.075489 -.105561
 O 1.982344 .992447 .250425
 O 1.794083 -.136414 1.166863
 C -2.838905 -.677082 .517259
 O -1.712254 -1.085569 .826275
 O .324639 -1.328262 -1.244072
 H -2.613817 2.403237 .007421
 H -2.437295 1.106398 -1.359595
 H -3.286483 -.898543 -.465625
 H -3.493605 -.199285 1.264308

Produkt zu TS10:

12
SCF Done: E(RB+HF-LYP) = -545.619542214 A.U.
C 1.865013 1.647010 .333951
O .836018 1.277166 -.251389
Os -.576820 -.088697 .115563
O -.063906 -.718450 1.607515
O -1.952115 .782036 -.924879
O -2.092795 -.689376 -.876498
O 3.579770 -.147942 -.277500
C 3.235255 -1.227410 -.717324
H 2.504469 2.378207 -.166564
H 2.115864 1.303685 1.337667
H 2.176547 -1.482657 -.901286
H 3.984086 -2.003288 -.970393

TS11 C-C-Spaltung an Rutheniumbisdioxolan:

17
SCF Done: E(RB+HF-LYP) = -551.906005341 A.U.
C 2.813846 -.812965 -.199873
O 1.604524 -1.196987 -.139046
Ru -.015028 .019407 -.381677
O -1.635047 1.107827 -.479576
C -2.773060 .430394 .031411
C -2.321300 -.691125 .956229
O -1.137646 -1.287711 .406019
C 2.236468 1.045950 1.089654
O 1.293234 1.289272 .255524
H 3.579771 -1.434946 .275630
H 3.149885 -.080194 -.940655
H 3.064676 1.756464 1.120797
H 2.050669 .400620 1.949532
H -3.072825 -1.483726 1.079011
H -3.352025 .013822 -.811562
H -2.069470 -.302885 1.955810
H -3.425681 1.144199 .557345

TS12 C-C-Spaltung an Osmiumbisdioxolan:

17
 SCF Done: E(RB+HF-LYP) = -549.084448843 A.U.

C	-2.700400	1.225720	-.123085
O	-1.492951	1.328518	.227600
Os	.001855	-.013201	-.155810
O	1.571476	-1.141448	-.473684
C	2.635123	-.742545	.380456
C	2.662597	.788061	.379645
O	1.297291	1.256011	.266050
C	-2.539511	-1.357923	.676458
O	-1.440771	-1.195755	.034919
H	-3.430988	1.891718	.342732
H	-3.010658	.614425	-.972585
H	-3.319059	-1.944662	.196159
H	-2.562429	-1.150806	1.744344
H	3.196308	1.194946	-.488907
H	3.577671	-1.161488	.002325
H	3.096567	1.214683	1.291168
H	2.484386	-1.114005	1.406444

Produkt zu TS12:

17
 SCF Done: E(RB+HF-LYP) = -549.046575140 A.U.

C	-3.254383	2.128932	-.016116
O	-2.856744	.967189	.170856
Os	.102814	-.176927	-.172362
O	-.883640	-1.764808	.029096
C	-1.861319	-2.338182	.616154
O	.814055	1.509192	.204034
C	2.249560	1.565940	.399841
C	2.770469	.126809	.488906
O	1.986857	-.669395	-.390526
H	-4.353854	2.437752	.155763
H	-2.572515	2.954321	-.377969
H	-2.368266	-3.148028	.090596
H	-2.060393	-2.113472	1.661805
H	2.654871	2.097909	-.471169
H	3.819776	.055616	.169178
H	2.451538	2.157679	1.301572
H	2.704823	-.233711	1.529380

TS13 C-C-Spaltung an Oxo-Rutheniumbisdioxolan:

18
 SCF Done: E(RB+HF-LYP) = -627.121003766 A.U.

C	2.718515	-.890485	-.345608
C	2.378055	1.500018	-.207302
O	1.138840	1.388464	-.492229
Ru	-.017606	-.067625	.214281
O	.247671	-.852820	1.713090
O	1.546223	-1.158344	-.718846
O	-1.469546	1.201554	.465594
C	-2.624727	.841944	-.281633
C	-2.606352	-.663086	-.509834
O	-1.259440	-1.040942	-.841785
H	2.965952	-.860889	.722838
H	3.537037	-.951003	-1.072005
H	3.005392	2.045458	-.915320
H	2.738105	1.359955	.811555
H	-3.253852	-.979091	-1.337027
H	-2.615780	1.368289	-1.249823
H	-2.904929	-1.200918	.400939
H	-3.520185	1.160055	.270143

Produkt zu TS13:

18
 SCF Done: E(RB+HF-LYP) = -627.143696969 A.U.

C	-2.524992	-1.609448	.605122
C	-1.703732	2.437749	.207964
O	-.616782	1.870578	.212713
Ru	.001850	-.080932	-.391070
O	-.555827	-1.360495	-1.383716
O	-2.090205	-.469089	.620247
O	1.759618	.560591	-.832126
C	2.757134	.159072	.102261
C	2.115172	-.744181	1.163652
O	.802360	-.260332	1.390220
H	-2.047619	-2.379134	-.018851
H	-3.411824	-1.867543	1.205453
H	-1.766432	3.481359	.542646
H	-2.619973	1.932990	-.124087
H	2.673901	-.717680	2.111379
H	3.167208	1.071749	.562270
H	2.093965	-1.791428	.816354
H	3.574581	-.358493	-.420790

TS14 C-C-Spaltung an Oxo-Osmiumbisdioxolan:

18
 SCF Done: E(RB+HF-LYP) = -624.320790385 A.U.

C	-2.821876	-.624386	.710738
C	-2.054031	2.004169	-.439189
O	-.906198	1.595603	-.138155
Os	.007947	-.208353	-.197422
O	-.262568	-1.754165	-.888097
O	-1.651643	-.590157	1.130758
O	1.580616	.569126	-.994042
C	2.724929	.196253	-.209833
C	2.362399	.415951	1.260659
O	.973335	.132156	1.464684
H	-3.057988	-.989029	-.297036
H	-3.645046	-.361100	1.385690
H	-2.289092	3.054550	-.264976
H	-2.794936	1.348137	-.902616
H	2.526513	1.465085	1.550868
H	3.571770	.820619	-.520135
H	2.966277	-.220366	1.921286
H	2.981674	-.855477	-.404478

Produkt zu TS14:

18
 SCF Done: E(RB+HF-LYP) = -624.331730367 A.U.

C	-2.611313	-1.126837	1.057479
O	-1.986224	-.129793	.689625
Os	-.041481	-.190490	-.265130
O	.820995	.248555	1.482186
C	2.232132	.381711	1.381805
C	2.700913	-.260646	.078966
O	1.729084	.097373	-.922126
O	-.494205	1.819832	-.272575
C	-1.487192	2.562090	-.297476
O	-.553189	-1.743478	-.791651
H	-2.262141	-2.131346	.792881
H	-3.531577	-.992825	1.637859
H	-1.332040	3.640058	-.394184
H	-2.502700	2.158625	-.252397
H	2.498987	1.452830	1.382537
H	3.677343	.114833	-.250217
H	2.708233	-.087480	2.255195
H	2.757524	-1.355269	.169847

TS15 C-C-Spaltung Dioxo-Rutheniumbisdioxolan:

19

SCF Done:	E(RB+HF-LYP) =	-702.293563674	A.U.
C	1.821483	1.649685	-.480083
O	.740512	.963565	-1.066334
Ru	.066633	-.546083	.020889
O	-.924064	1.232974	.962177
C	-1.929948	1.684174	.229935
C	-2.682202	.280311	-.304134
O	-1.729673	-.439181	-.905138
C	2.687782	.577204	.171727
O	1.799297	-.281018	.861301
O	-.544039	-1.115695	1.526848
O	.422347	-1.795848	-1.088659
H	2.353949	2.192001	-1.273726
H	1.460932	2.370323	.266634
H	3.405521	.984220	.894799
H	3.226993	-.002505	-.593651
H	-3.494557	.551127	-.989841
H	-1.661535	2.197671	-.705628
H	-3.024285	-.156356	.648945
H	-2.696618	2.224536	.807107

Produkt zu TS15:

19

SCF Done:	E(RB+HF-LYP) =	-702.385628384	A.U.
C	0.000000	0.000000	0.000000
O	0.000000	0.000000	1.214727
C	2.299432	0.000000	2.066499
O	3.014379	-0.216312	1.094673
Ru	3.944641	1.517430	-0.159892
O	5.337971	0.531314	-0.098623
O	2.740613	1.093314	-1.592747
C	2.782502	2.083342	-2.637376
C	4.181133	2.673788	-2.658804
O	4.578936	2.922001	-1.307874
O	3.188523	2.501194	1.038058
H	2.517291	1.586454	-3.579007
H	2.036548	2.860944	-2.420676
H	4.230610	3.625250	-3.202823
H	4.886657	1.967476	-3.122248
H	1.924638	-0.838191	2.666146
H	0.931852	0.037134	-0.591042
H	2.090483	1.024917	2.400904
H	-0.952742	-0.027644	-0.563058

TS16 C-C-Spaltung an Dioxo-Osmiumbisdioxolan

19			
SCF Done: E(RB+HF-LYP) = -699.515685728 A.U.			
C	1.649685	-.480083	1.811483
O	.963565	-1.066334	.760512
Os	-.546083	.020889	.086633
O	1.232974	.962177	-.924064
C	1.684174	.229935	-1.929948
C	.280311	-.304134	-2.682202
O	-.439181	-.905138	-1.729673
C	.577204	.171727	2.687782
O	-.281018	.861301	1.799297
O	-1.115695	1.526848	-.544039
O	-1.795848	-1.088659	.422347
H	2.192001	-1.273726	2.353949
H	2.370323	.266634	1.460932
H	.984220	.894799	3.405521
H	-.002505	-.593651	3.226993
H	.551127	-.989841	-3.494557
H	2.197671	-.705628	-1.661535
H	-.156356	.648945	-3.024285
H	2.224536	.807107	-2.696618

Produkt zu TS16:

19			
SCF Done: E(RB+HF-LYP) = -699.581437839 A.U.			
Os	1.517430	-0.159892	3.944641
C	0.000000	0.000000	0.000000
O	0.000000	1.214727	0.000000
C	0.000000	2.066499	2.299432
O	-0.216312	1.094673	3.014379
O	0.531314	-0.098623	5.337971
O	1.093314	-1.592747	2.740613
C	2.083342	-2.637376	2.782502
C	2.673788	-2.658804	4.181133
O	2.922001	-1.307874	4.578936
O	2.501194	1.038058	3.188523
H	1.586454	-3.579007	2.517291
H	2.860944	-2.420676	2.036548
H	3.625250	-3.202823	4.230610
H	1.967476	-3.122248	4.886657
H	-0.838191	2.666146	1.924638
H	0.037134	-0.591042	0.931852
H	1.024917	2.400904	2.090483
H	-0.027644	-0.563058	-0.952742

TS17 C-C-Spaltung an Peroxo-Rutheniumbisdioxolan:

19			
SCF Done:	E(RB+HF-LYP) =		-702.248343588 A.U.
C	3.826569	-1.031088	-.194614
O	4.035822	.167310	-.253838
C	2.109151	1.661577	.287395
O	1.169611	1.461469	-.479795
Ru	-.421269	-.055579	-.217111
O	-1.994166	-1.084946	-.676980
C	-3.145677	-.637072	.018459
C	-3.055879	.879252	.167937
O	-1.690672	1.196247	.464647
O	.723491	-.582141	1.327157
O	.489218	-1.622645	.403646
H	-3.694971	1.266728	.971665
H	-3.333018	1.372034	-.775139
H	-4.041582	-.941827	-.539560
H	-3.177039	-1.117663	1.008690
H	2.839601	2.441646	.045305
H	4.641455	-1.756827	-.383222
H	2.199069	1.109893	1.227906
H	2.830882	-1.446897	.043497

Produkt zu TS17:

19			
SCF Done:	E(RB+HF-LYP) =		-702.268300008 A.U.
C	3.826569	-1.031088	-.194614
O	4.035822	.167310	-.253838
C	2.109151	1.661577	.287395
O	1.169611	1.461469	-.479795
Ru	-.421269	-.055579	-.217111
O	-1.994166	-1.084946	-.676980
C	-3.145677	-.637072	.018459
C	-3.055879	.879252	.167937
O	-1.690672	1.196247	.464647
O	.723491	-.582141	1.327157
O	.489218	-1.622645	.403646
H	-3.694971	1.266728	.971665
H	-3.333018	1.372034	-.775139
H	-4.041582	-.941827	-.539560
H	-3.177039	-1.117663	1.008690
H	2.839601	2.441646	.045305
H	4.641455	-1.756827	-.383222
H	2.199069	1.109893	1.227906
H	2.830882	-1.446897	.043497

TS18 C-C-Spaltung an Peroxo-Osmiumbisdioxolan:

19

SCF Done: E(RB+HF-LYP) = -699.453793342 A.U.

C	3.826569	-.194614	-1.031088
O	4.035822	-.253838	.167310
C	2.109151	.287395	1.661577
O	1.169611	-.479795	1.461469
Os	-.421269	-.217111	-.055579
O	-1.994166	-.676980	-1.084946
C	-3.145677	.018459	-.637072
C	-3.055879	.167937	.879252
O	-1.690672	.464647	1.196247
O	.723491	1.327157	-.582141
O	.489218	.403646	-1.622645
H	-3.694971	.971665	1.266728
H	-3.333018	-.775139	1.372034
H	-4.041582	-.539560	-.941827
H	-3.177039	1.008690	-1.117663
H	2.839601	.045305	2.441646
H	4.641455	-.383222	-1.756827
H	2.199069	1.227906	1.109893
H	2.830882	.043497	-1.446897

Produkt zu TS18:

19

SCF Done: E(RB+HF-LYP) = -699.485296395 A.U.

C	1.661577	.287395	2.109151
O	1.461469	-.479795	1.169611
Os	-.055579	-.217111	-.421269
C	-1.031088	-.194614	3.826569
O	.167310	-.253838	4.035822
O	-1.084946	-.676980	-1.994166
C	-.637072	.018459	-3.145677
C	.879252	.167937	-3.055879
O	1.196247	.464647	-1.690672
O	-.582141	1.327157	.723491
O	-1.622645	.403646	.489218
H	1.266728	.971665	-3.694971
H	1.372034	-.775139	-3.333018
H	-.941827	-.539560	-4.041582
H	-1.117663	1.008690	-3.177039
H	2.441646	.045305	2.839601
H	-1.756827	-.383222	4.641455
H	1.109893	1.227906	2.199069
H	-1.446897	.043497	2.830882

TS19 Umwandlung der Rutheniumoxetane:

11
 SCF Done: E(RB+HF-LYP) = -473.229808856 A.U.
 C -1.535554 -1.077420 -.143145
 Ru .409589 -.013697 .020230
 O 1.145643 1.470872 -.501391
 C -2.275850 .224481 -.001195
 O -1.187683 1.140186 -.129077
 O .720664 -.329988 1.668932
 O 1.032309 -1.244882 -1.008259
 H -3.011418 .416568 -.791883
 H -2.752381 .345554 .980368
 H -1.532358 -1.535320 -1.129421
 H -1.544782 -1.796011 .675237

TS20 [2+2]-Addition Ethylen an Osmiumtetraoxid:

11
 SCF Done: E(RB+HF-LYP) = -470.451409074 A.U.
 C 2.436355 .485056 -.055799
 C 1.989655 -.852074 -.086748
 Os -.289347 -.008864 .009883
 O -.541479 -1.339924 -1.063587
 O .775053 1.438325 -.298372
 O -.261617 -.505381 1.654171
 O -1.752057 .880372 -.249351
 H 2.667642 .965879 .891039
 H 2.860453 .967289 -.930850
 H 2.060737 -1.444710 .820068
 H 2.086273 -1.399844 -1.018971

TS21 Umwandlung der Osmiumoxetane:

11
 SCF Done: E(RB+HF-LYP) = -470.508972890 A.U.
 C -1.639173 -1.077584 -.144510
 Os .303948 -.009473 .014223
 O 1.035263 1.476951 -.508779
 C -2.382073 .222574 -.000207
 O -1.296335 1.140807 -.130574
 O .619990 -.325610 1.662010
 O .926830 -1.238882 -1.016289
 H -3.120113 .413246 -.788932
 H -2.856351 .342225 .982621
 H -1.637470 -1.535141 -1.130949
 H -1.644652 -1.796471 .673645

TS22 in-plane Umlagerung Osmiumoxetan zu Dioxo-Osmiumdioxolan:

```

11
SCF Done:  E(RB+HF-LYP) = -470.437648453      A.U.
C      1.794574      .925211      -.042703
Os     -.359671     -.017517      .010222
O      -.821229     -.588346      1.577208
C      2.199470     -.596295     -.032473
O      1.013207     -1.324865     -.329862
O      .161707      1.762393      .254648
O     -1.142423     -.077644     -1.531522
H      2.570616     -.891176      .956414
H      2.967173     -.800914     -.792484
H      2.236273      1.496139      .767953
H      1.906580      1.381421     -1.021500

```

TS22a out-of-plane Umlagerung Oxetan zu Dioxolan:

```

11
SCF Done:  E(RB+HF-LYP) = -470.464238951      A.U.
C     -2.002380     -.904395     -.312300
C     -2.329974      .572228     -.324652
O     -1.124606      1.283550     -.047355
Os      .368246     -.008344      .035285
O     -.464836     -.905271      1.289013
O      1.445145      1.335162      .009515
O      1.141933     -1.227834     -.904223
H     -2.427302     -1.548038      .448308
H     -1.758524     -1.409375     -1.245475
H     -3.058000      .810927      .460030
H     -2.729870      .888811     -1.298406

```

COSMO, CCl₄, Dioxo-Rutheniumdioxolan:

```

11
Energy in sol. (with non electrost.terms) = -473.340013
Ru      .598327      .000102     -.000018
O     -.793763     -.631591     -1.119575
O     -.793971      .627517      1.123078
C     -2.087695     -.594746     -.471316
C     -2.089367      .581633      .477581
H     -2.844301     -.510712     -1.262118
H     -2.227141     -1.542351      .067859
H     -2.845246      .490860      1.266940
H     -2.234256      1.528309     -.060845
O      1.370138     -1.347431      .719260
O      1.328465      1.365018     -.728841

```

COSMO, Wasser, Dioxo-Rutheniumdioxolan:

11

Energy in sol. (with non electrost.terms) = -473.346841

Ru	.598216	-.000080	-.000067
O	-.793785	-.630713	-1.120133
O	-.793586	.629304	1.122404
C	-2.087294	-.594928	-.471068
C	-2.089345	.581742	.477517
H	-2.844493	-.511680	-1.261389
H	-2.225412	-1.542625	.068255
H	-2.844842	.490495	1.267189
H	-2.235363	1.528076	-.061152
O	1.368480	-1.347905	.720308
O	1.329948	1.364112	-.728658

COSMO, CCl₄, Trioxo-Rutheniumdioxolan:

12

Energy in sol. (with non electrost.terms) = -548.450110

C	-2.253603	.773428	-.257315
O	-.952303	1.261359	.004599
Ru	.550979	-.010138	-.006642
O	1.325602	-1.114542	-1.069886
C	-2.259418	-.679957	.203513
O	-1.026134	-1.191819	-.238430
O	.891832	-.445073	1.615463
O	1.468694	1.444068	-.237961
H	-2.956968	1.391216	.320277
H	-2.472931	.860672	-1.330554
H	-3.071060	-1.252798	-.265801
H	-2.325504	-.745780	1.300845

COSMO, Wasser, Trioxo-Rutheniumdioxolan:

12

Energy in sol. (with non electrost.terms) = -548.458995

C	-2.253603	.773428	-.257315
O	-.952303	1.261359	.004599
Ru	.550979	-.010138	-.006642
O	1.325602	-1.114542	-1.069886
C	-2.259418	-.679957	.203513
O	-1.026134	-1.191819	-.238430
O	.891832	-.445073	1.615463
O	1.468694	1.444068	-.237961
H	-2.956968	1.391216	.320277
H	-2.472931	.860672	-1.330554
H	-3.071060	-1.252798	-.265801
H	-2.325504	-.745780	1.300845

COSMO, CCl₄, Rutheniumbisdioxolan:

17

Energy in sol. (with non electrost.terms) = -551.968916

C	2.681505	-.601057	-.467251
C	2.680312	.598561	.470879
O	1.402654	1.245527	.358461
Ru	-.000056	.000645	-.000579
O	-1.400644	-1.244002	.363843
C	-2.680668	-.601113	.469096
C	-2.680714	.598047	-.469664
O	-1.403331	1.245429	-.358418
O	1.401102	-1.243656	-.364061
H	3.451778	-1.343217	-.216166
H	2.835716	-.283701	-1.510827
H	3.456507	1.337806	.226888
H	2.824613	.278989	1.515381
H	-3.451636	-1.343180	.219899
H	-2.825558	.278016	-1.513966
H	-2.832729	-.283160	1.512814
H	-3.457109	1.337041	-.225498

COSMO, Wasser, Rutheniumbisdioxolan:

17

Energy in sol. (with non electrost.terms) = -551.968913

C	2.682635	-.604413	-.464136
C	2.680989	.601924	.467743
O	1.404161	1.245136	.352353
Ru	-.000002	.000593	-.000052
O	-1.402696	-1.243771	.359732
C	-2.682472	-.604489	.464427
C	-2.681163	.601959	-.467309
O	-1.404201	1.245070	-.352629
O	1.402775	-1.243653	-.359998
H	3.453807	-1.344722	-.210022
H	2.839394	-.290019	-1.508431
H	3.458084	1.339155	.220773
H	2.826775	.286488	1.513444
H	-3.453753	-1.344746	.210486
H	-2.827578	.286603	-1.512948
H	-2.838839	-.290256	1.508828
H	-3.458041	1.339258	-.219867

TS, COSMO, CCl₄, Dioxo-Rutheniumdioxolan:

11

Energy in sol. (with non electrost.terms) = -473.257907

C	1.924234	-.725717	-.860965
C	2.340709	.548936	.661455
O	1.172322	.964039	.963904
Ru	-.698148	-.006524	-.052629
O	-1.662981	-.819343	1.084584
O	.839502	-1.247802	-.382577
O	-1.014176	1.302864	-1.078527
H	2.749094	-1.419688	-1.053830
H	1.860440	.132288	-1.532745
H	2.998996	1.195367	.061547
H	2.843004	-.158304	1.338692

TS, COSMO, Wasser, Dioxo-Rutheniumdioxolan:

11

Energy in sol. (with non electrost.terms) = -473.255655

C	-1.941000	1.302452	.132886
C	-2.135408	-1.007298	-.303322
O	-.968268	-1.025080	-.825389
Ru	.601432	-.008268	-.044074
O	.937572	-1.054918	1.340005
O	-.872497	1.052496	.792375
O	1.898738	.747203	-.875613
H	-2.735503	1.833078	.666494
H	-1.970499	1.273915	-.958986
H	-2.992948	-1.130815	-.970335
H	-2.269976	-1.140927	.773656

TS, COSMO, CCl₄, Trioxo-Rutheniumdioxolan:

12

Energy in sol. (with non electrost.terms) = -548.426233

C	-2.286882	.918442	-.138501
O	-1.073056	1.322996	-.357159
Ru	.596936	.004910	-.007292
O	.354930	-.224231	1.688078
O	-.985365	-1.271567	-.470009
C	-2.107603	-.981957	.110569
O	1.492863	1.463616	-.220131
O	1.570416	-1.243080	-.670601
H	-2.700132	1.085601	.866255
H	-2.984401	.999355	-.983768
H	-3.011294	-1.383852	-.364727
H	-2.080762	-.917924	1.209262

TS, COSMO, Wasser, Trioxo-Rutheniumdioxolan:

12

Energy in sol. (with non electrost.terms) = -548.426272

C	-2.286882	.918442	-.138501
O	-1.073056	1.322996	-.357159
Ru	.596936	.004910	-.007292
O	.354930	-.224231	1.688078
O	-.985365	-1.271567	-.470009
C	-2.107603	-.981957	.110569
O	1.492863	1.463616	-.220131
O	1.570416	-1.243080	-.670601
H	-2.700132	1.085601	.866255
H	-2.984401	.999355	-.983768
H	-3.011294	-1.383852	-.364727
H	-2.080762	-.917924	1.209262

TS, COSMO, CCl4, Rutheniumbisdioxolan:

17

Energy in sol. (with non electrost.terms) = -551.919518

C	2.825202	-.717327	-.162630
O	1.630336	-1.164051	-.173522
Ru	-.009208	.009284	-.435907
O	-1.658111	1.095626	-.491168
C	-2.767191	.381551	.046640
C	-2.264386	-.661614	1.028137
O	-1.094770	-1.280739	.476404
C	2.152546	.997904	1.161562
O	1.226301	1.289561	.320631
H	3.595523	-1.313199	.338809
H	3.157380	.042998	-.877259
H	2.973836	1.712532	1.257275
H	1.955223	.298576	1.977065
H	-3.007866	-1.448249	1.228466
H	-3.319704	-.115969	-.770664
H	-1.994490	-.195596	1.991142
H	-3.461840	1.084129	.534066

TS, COSMO, Wasser, Rutheniumbisdioxolan:

17

Energy in sol. (with non electrost.terms) = -551.919603

C	2.825145	-.717167	-.162071
O	1.630331	-1.164030	-.173609
Ru	-.009211	.009203	-.436140
O	-1.658240	1.095324	-.491563
C	-2.767130	.381631	.047171
C	-2.263940	-.661464	1.028553
O	-1.094649	-1.280804	.476393
C	2.152248	.998126	1.161678
O	1.226166	1.289614	.320525
H	3.595241	-1.312905	.339872
H	3.157649	.043135	-.876571
H	2.973307	1.712984	1.257633
H	1.954832	.298799	1.977153
H	-3.007439	-1.447933	1.229459
H	-3.320397	-.115830	-.769657
H	-1.993504	-.195235	1.991313
H	-3.461219	1.084464	.535032

9 Literaturverzeichnis

- ¹ a) A. Szabo, N.S. Ostlund, Modern Quantum Chemistry, Dover Publications, Mineola, New York **1996**. b) F. Jensen, Computational Chemistry, Wiley, Chichester **1999**. c) W. Kutzelnigg, Einführung in die Theoretische Chemie, Band 1 und 2, Verlag Chemie, Weinheim **1992**.
- ² E. Schrödinger, Ann. Phys. **1926**, 84, 361.
- ³ M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. **1927**, 84, 457.
- ⁴ D.R. Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc. **1928**, 24, 89.
- ⁵ V. Fock, Z. Physik **1930**, 61, 161.
- ⁶ D.R. Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc. **1928**, 24, 111.
- ⁷ a) J.C. Slater, Phys. Rev. **1929**, 34, 1293. b) J.C. Slater, Phys. Rev. **1930**, 35, 210.
- ⁸ C.C. Rothaan, Rev. Mod. Phys. **1951**, 23, 69.
- ⁹ a) G. Segal, J.A. Pople, J. Chem. Phys. **1966**, 3289. b) J.A. Pople, D. Beveridge, P. Dobosh, J. Chem. Phys. **1967**, 47, 2026.
- ¹⁰ R. Hoffmann, J. Chem. Phys. **1963**, 39, 1397.
- ¹¹ P.O. Löwdin, Adv. Chem. Phys. **1959**, 2, 207.
- ¹² C. Møller, M.S. Plesset, Phys. Rev. **1934**, 46, 618.
- ¹³ C.J. Marsden, P.P. Wolyne, Inorg. Chem. **1991**, 30, 1215.
- ¹⁴ V. Jonas, G. Frenking, J. Gauss, Chem. Phys. Lett. **1992**, 194, 109.
- ¹⁵ A. Neuhaus, C. Huber, G. Frenking, J. Gauss, Inorg. Chem. **1992**, 31, 5355.

-
- ¹⁶ R.J. Bartlett, J. Phys. Chem. **1989**, 93, 1697.
- ¹⁷ K. Raghavachari, G.W. Trucks, J.A. Pople, M. Head-Gordon, Chem. Phys. Lett. **1989**, 157, 479.
- ¹⁸ R. Parr, W. Yang, Density Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, New York **1989**.
- ¹⁹ P. Hohenberg und W. Kohn, Phys. Rev. B **1964**, 136, 864.
- ²⁰ W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A **1965**, 140, 1133.
- ²¹ M. Lein, J. Frunzke, G. Frenking, Chem. Eur. J. **2001**, 7, 19, 4155.
- ²² W. Kutzelnigg, Arbeitstagung für Theoretische Chemie, Mariapfarr, **2002**.
- ²³ J.C. Slater, Phys. Rev. **1951**, 81, 385.
- ²⁴ F. Block, Z. Physik **1929**, 57, 545.
- ²⁵ P.A.M. Dirac, Proc. Camb. Phil. Soc. **1930**, 26, 376.
- ²⁶ S.J. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys. **1980**, 58, 1200.
- ²⁷ J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B **1992**, 45, 13244.
- ²⁸ A.D. Becke, Phys. Rev. A **1988**, 38, 3098.
- ²⁹ J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B **1986**, 33, 8800.
- ³⁰ K. Burke, J.P. Perdew, Y. Wang in Jf. Dobson, G. Vignale, M.P. Das (Eds.), Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions, Plenum, **1988**.
- ³¹ C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev. B. **1988**, 37, 785.
- ³² W. Koch, M. Holthausen, A Chemist's Guide to Density Functional Theory, Wiley-VCH, Weinheim **2000**.
- ³³ A.D. Becke, J. Chem. Phys. **1992**, 98, 1372.
- ³⁴ A.D. Becke, J. Chem. Phys. **1993**, 98, 5648.
- ³⁵ A.D. Becke, J. Chem. Phys. **1997**, 107, 8554.
- ³⁶ N. Oliphant, R.J. Bartlett, **1994**, 100, 6550.
- ³⁷ C.C.J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. **1951**, 23, 69.

- ³⁸ G.G. Hall, Proc. Roy. Soc. A **1951**, 205, 541.
- ³⁹ J.C. Slater, Phys. Rev. **1930**, 57.
- ⁴⁰ S.F. Boys, Proc. Roy. Soc. A **1950**, 200, 542.
- ⁴¹ W.J. Hehre, R.F. Stewart, J.A. Pople, J. Chem. Phys. **1967**, 51, 2657.
- ⁴² J.S. Binkley, J.A. Pople, W.J. Hehre, J. Am. Chem. Soc. **1980**, 102, 939.
- ⁴³ P.W. Atkins, R.S. Friedman, Molecular Quantum Mechanics, Oxford University Press, New York **1997**.
- ⁴⁴ S. Huzinaga, J. Chem. Phys. **1965**, 42, 1293.
- ⁴⁵ T.H. Dunning, J. Chem. Phys. **1970**, 53, 2823.
- ⁴⁶ R. Ditchfield, W.J. Hehre, J.A. Pople, J. Chem. Phys. **1971**, 54, 724.
- ⁴⁷ S.F. Boys, F. Bernardi, Mol. Phys. **1970**, 19, 553.
- ⁴⁸ W. Shakespeare, Macbeth, III.iv. 40-107, London, **1606-1611**.
- ⁴⁹ Ch. van Wüllen, Minerva School, Computational Quantum Chemistry, Blankensee, **2002**.
- ⁵⁰ P. Pyykkö, Chem. Rev. **1988**, 88, 563.
- ⁵¹ H. Hellmann, J. Chem. Phys. **1935**, 3, 61.
- ⁵² P. Gombas, Z. Phys. **1935**, 94, 473.
- ⁵³ J.C. Phillips, L. Kleinmann, Phys. Rev. **1959**, 116, 287.
- ⁵⁴ V. Bonifacic, S. Huzinaga, J. Chem. Phys. **1976**, 65, 2322.
- ⁵⁵ P.J. Hay, W.R. Wadt, J. Chem. Phys. **1985**, 82, 270.
- ⁵⁶ W.J. Stevens, M. Kraus, H. Basch, P.G. Jasien, Can. J. Chem. **1992**, 70, 612.
- ⁵⁷ A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuß, Mol. Phys. **1993**, 80, 1431.
- ⁵⁸ G. Frenking, I. Antes, M. Böhme, S. Dapprich, A.W. Ehlers, V. Jonas, A. Neuhaus, M. Otto, R. Stegmann, A. Veldkamp, S.F. Vyboishchikov in K.B. Lipkowitz, B.D. Boyd (eds.), Reviews in Computational Chemistry, VCH, New York, **1996**, 8, 63.
- ⁵⁹ R. Fletcher, M.J.D. Powell, Comput. J. **1970**, 13, 185.

-
- ⁶⁰ W.C. Davidson, Comput. J. **1968**, 10, 406.
- ⁶¹ D.F. Shanno, Math. Comput. **1970**, 24, 647.
- ⁶² H.B. Schlegel, J. Comp. Chem. **1982**, 3, 214.
- ⁶³ H.B. Schlegel, Theor. Chim. Acta **1984**, 66, 333.
- ⁶⁴ J. Baker, J. Comp. Chem. **1986**, 7, 385.
- ⁶⁵ J. Baker, J. Comp. Chem. **1987**, 8, 563.
- ⁶⁶ T.A. Halgren, W.N. Lipscomb, Chem. Phys. Lett. **1977**, 49, 225.
- ⁶⁷ K. Müller, Angew. Chem. **1980**, 92, 1.
- ⁶⁸ S. Bell, J.S. Crighton, J. Chem. Phys. **1984**, 80, 2464.
- ⁶⁹ D. Poppinger, Chem. Phys. Lett. **1975**, 35, 550.
- ⁷⁰ T.A. Halgren, W.N. Lipscomb, Chem. Phys. Lett. **1977**, 49, 225.
- ⁷¹ C. Peng, H.B. Schlegel, Isr. J. Chem. **1993**, 33, 449.
- ⁷² K. Fukui, J. Phys. Chem. **1970**, 74, 4161.
- ⁷³ K. Fukui, Acc. Chem. Res. **1981**, 14, 363.
- ⁷⁴ C. Gonzales, H.B. Schlegel, J. Chem. Phys. **1989**, 90, 2154.
- ⁷⁵ C. Gonzales, H.B. Schlegel, J. Chem. Phys. **1991**, 95, 5853.
- ⁷⁶ J. Tomasi, M. Persico, Chem. Rev. **1994**, 94, 2027.
- ⁷⁷ L. Onsager, J. Am. Chem. Soc. **1936**, 58, 1486.
- ⁷⁸ M. Cossi, V. Barone, R. Cammi, J. Tomasi, Chem. Phys. Lett. **1996**, 255, 327.
- ⁷⁹ A. Klamt, G. Schürmann, J. Chem. Soc. Perkin Trans. **1993**, 2, 799.
- ⁸⁰ V. Barone, M. Cossi, J. Tomasi, J. Chem. Phys. **1997**, 107, 3210.
- ⁸¹ G. Strukul, Catalysis by Metal Complexes, Vol. 9, Kluwer Academic Press, Dordrecht, **1992**.
- ⁸² T. Naota, H. Takaya, S-I. Murahashi, Chem. Rev. **1998**, 98, 2599-2660.
- ⁸³ L.M. Baker, W.L. Carrick, J. Org. Chem. **1968**, 33, 616.

- ⁸⁴ L.M. Baker, W.L. Carrick, *J. Org. Chem.* **1970**, 35, 774.
- ⁸⁵ T.K. Chakraborty, S. Chandrasekaran, *Org. Prep. Proced. Int.* **1982**, 14, 362.
- ⁸⁶ P.S. Bailey, *Ozonation in Organic Chemistry*, W.S. Trahanowsky (ed.), Academic Press, New York, **1978**. P.S. Bailey, *Chem. Rev.* **1958**, 58, 925.
- ⁸⁷ R.L. Kuczkowski, *Acc. Chem. Res.* **1983**, 16, 42.
- ⁸⁸ R. Criegee, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 745.
- ⁸⁹ W. Carruthers, *Some Modern Methods of Organic Synthesis*, Second Ed., Cambridge University Press, New York **1978**, 355.
- ⁹⁰ D.G. Lee, *Oxidation in Organic Chemistry*, W.S. Trahanowsky (ed.), Academic Press, New York, **1982**, vol. 5.
- ⁹¹ P. Viski, Z. Severenyi, L.I. Simandi, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 3213.
- ⁹² T. Ogino, M. Mochizuki, *Chem. Lett.* **1979**, 443.
- ⁹³ D.G. Lee, K.C. Brown, H. Karaman, *Can. J. Chem.* **1986**, 64, 1054.
- ⁹⁴ N.A. Milas, S. Sussman, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, 58, 1302-1304.
- ⁹⁵ R. Criegee, B. Marchand, H. Wannowius, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1942**, 550, 99.
- ⁹⁶ M.J. Cleare, P.C. Hydes, W.P. Griffith, M.J. Wright, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 941.
- ⁹⁷ M.L. Hair, P.L. Robinson, *J. Chem. Soc.* **1960**, 2775.
- ⁹⁸ P.O. Norrby, H. Becker, K.B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 35.
- ⁹⁹ H. Waldmann, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1992**, 40, 702.
- ¹⁰⁰ A. Zalkin, D.H. Templeton, *Acta Crystallogr.* **1953**, 6, 106.
- ¹⁰¹ W.P. Griffith, A.C. Skapsi, K.A. Woode, M.J. Wright, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, 31, 413.
- ¹⁰² J.S. Svendsen, I. Markó, E.N. Jacobsen, C.P. Rao, S. Bott, K.B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 2263.
- ¹⁰³ S.G. Hentges, K.B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 4263.

- ¹⁰⁴ E.N. Jacobsen, I. Markó, W.S. Mungall, G. Schröder, K.B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1968.
- ¹⁰⁵ W.A. Hermann, S.J. Eder, W. Scherer, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1371.
- ¹⁰⁶ T. Göbel, K.B. Sharpless, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1417.
- ¹⁰⁷ J.S.M. Wai, I. Markó, J.S. Svendsen, M.G. Finn, E.N. Jacobsen, K.B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1123.
- ¹⁰⁸ B.A. Cartwright, W.P. Griffith, M. Schröder, A.C. Skapski, *Chem. Comm.* **1978**, 853.
- ¹⁰⁹ E.J. Corey, M.C. Noe, S. Sarshar, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3828.
- ¹¹⁰ E. J. Corey, P.D. Jardine, S. Virgil, P.W. Yuen, R.D. Connell, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 9243.
- ¹¹¹ E.J. Corey, G.I. Lotto, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 2665.
- ¹¹² M. Torrent, L. Deng, M. Duran, M. Sola, T. Ziegler, *Organometallics* **1997**, 16, 13-19.
- ¹¹³ U. Pidun, C. Boheme, G. Frenking, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 3008-3011.
- ¹¹⁴ S. Dapprich, G. Ujaque, F. Maseras, A. Lledós, D.G. Musaev, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11660-11661.
- ¹¹⁵ C. Djerassi, R.R. Engle, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 3838-3840.
- ¹¹⁶ O. Ruff, E. Vidic, *Z. Anorg. Chem.* **1924**, 136, 49.
- ¹¹⁷ Y. Koda, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1963**, 25, 314.
- ¹¹⁸ T.J. Walsh, E.A. Hausman, *Treatise Anal. Chem.* **1963**, 8, Part 2, 379.
- ¹¹⁹ H. Remy, *Treatise on Inorganic Chemistry*, J. Kleinberg (ed.), Elsevier, New York **1956**, Vol. 2, 324.
- ¹²⁰ C. Claus, *J. Prakt. Chem.* **1860**, 79, 28.
- ¹²¹ F.S. Martin, *J. Chem. Soc.* **1952**, 3055.
- ¹²² P.H.J. Carlsen, T. Katsuki, V.S. Martin, K.B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 3936.
- ¹²³ J. Dehand, J. Rosé, *J. Chem. Res.* **1979**, 155.
- ¹²⁴ S. Giddings, A. Mills, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 1103.

- ¹²⁵ M. Matsumoto, N. Watanabe, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 3435.
- ¹²⁶ C. Guizard, H. Cheradame, Y. Brunel, C.G. Beguin, *J. F. Chem.* **1979**, 13, 175.
- ¹²⁷ L.A. Paquette, J. Dressel, P.D. Pansegran, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 4965.
- ¹²⁸ R.S. Varma, M.E. Hogan, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 7719.
- ¹²⁹ Y. Yamamoto, H. Suzuki, Y. Moro-oka, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 2107.
- ¹³⁰ S. Wolfe, S.K. Hasan, J.R. Campbell, *Chem. Comm.* **1970**, 1420.
- ¹³¹ H. Gopal, A.J. Gordon, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2941.
- ¹³² P.J. Beynon, P.M. Collins, D. Gardiner, W.G. Overend, *Carbohydr. Res.* **1968**, 6, 431.
- ¹³³ V.M. Parikh, J.K.N. Jones, *C. J. Chem.* **1965**, 43, 3452.
- ¹³⁴ E.A. Seddon, K.R. Seddon, *The Chemistry of Ruthenium*, R.J.H. Clark (ed.), Elsevier, Amsterdam **1984**, 58.
- ¹³⁵ P.E. Morris, D.E. Kiely, G.S. Vigee, *J. Carbohydr. Chem.* **1990**, 9, 661.
- ¹³⁶ L. Alarella, D. Musumeci, D. Sica, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 997-1003.
- ¹³⁷ J.E. Baldwin, J. Maxwell, J. Crossley, E.M. Lethonen, *Chem. Comm.* **1979**, 918-920.
- ¹³⁸ S. Wolfe, C.F. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 940-941.
- ¹³⁹ B. Ellis, V. Petrow, *J. Chem. Soc.* **1952**, 2246.
- ¹⁴⁰ G. Snatzke, H.W. Fehlhaber, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1963**, 663, 123-135.
- ¹⁴¹ D.M. Piatak, H.B. Bhat, E. Caspi, *J. Org. Chem.* **1969**, 34, 112.
- ¹⁴² F.I. Carroll, A. Philip, *Org. Prep. Procedures* **1970**, 2, 223.
- ¹⁴³ F. Sondheimer, R. Mechoulam, M. Sprecher, *Tetrahedron* **1964**, 20, 2473.
- ¹⁴⁴ E. Caspi, D.M. Piatak, *Experimentia* **1963**, 19, 465.
- ¹⁴⁵ G. Stork, A. Meisels, J.E. Davies, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3419.
- ¹⁴⁶ V. Piccialli, D. Smaldone, D. Sica, *Tetrahedron* **1993**, 49, 4211-4228.
- ¹⁴⁷ G. Notaro, V. Piccialli, D. Sica, *Tetrahedron* **1994**, 50, 4835-4852.
- ¹⁴⁸ L.M. Berkowitz, P.N. Rylander, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 6682.

- ¹⁴⁹ M. Pesez, J. Bartos, *Ann. Pharm. Fr.* **1964**, 22, 609.
- ¹⁵⁰ Y. Shalon, W.H. Elliott, *Synth. Commun.* **1973**, 3, 287.
- ¹⁵¹ L. Albarella, V. Piccialli, D. Smaldone, D. Sica, *J. Chem. Res.* **1996**, S, 400-401.
- ¹⁵² A.C. Dengel, W.P. Griffith, C.A. O'Mahoney, D.J. Williams, *Chem. Comm.* **1989**, 1720-1721.
- ¹⁵³ V. Piccialli, D. Sica, D. Smaldone, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 38, 7093-7096.
- ¹⁵⁴ L. Albarella, M. Lasalvia, V. Piccialli, D. Sica, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1998**, 737-743.
- ¹⁵⁵ D.G. Lee, U.A. Spitzer, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 3644.
- ¹⁵⁶ D.G. Lee, M. van den Engh, *Oxidation in Organic Chemistry*, W.S. Trahanovsky (ed.), Academic Press, New York **1973**, Vol. 5, Part B, 177.
- ¹⁵⁷ A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- ¹⁵⁸ C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
- ¹⁵⁹ G. Frenking, I. Antes, M. Böhme, S. Dapprich, A.W. Ehlers, V. Jonas, A. Neuhaus, M. Otto, R. Stegmann, A. Veldkamp, S.F. Vyboishikov, *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 8, p. 63, K.B. Lipkowitz, D.B. Boyd (Eds.), VCH, New York, **1996**.
- ¹⁶⁰ P.J. Hay, W.R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 299.
- ¹⁶¹ a) J.S. Binkley, J.A. Pople, W.J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 939. b) W.J. Hehre, R. Ditchfield, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 2257.
- ¹⁶² D.V. Deubel, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2021.
- ¹⁶³ U. Pidun, C. Boheme, G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 108, 3008; *Angew. Chem.* **1996**, 35, 2817.
- ¹⁶⁴ G. Schaftenaar, J.H. Noordik, *J. Comp. Aid. Mol. Design* **2000**, 14, 123-134.
- ¹⁶⁵ E. Keller, Kristallographisches Institut der Universität Freiburg, Hebelstr. 25, D-79104 Freiburg **1999**.
- ¹⁶⁶ L.J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1997**, 30, 565.
- ¹⁶⁷ <http://www.povray.org>

- ¹⁶⁸ <http://www.uni-marburg.de/hrz/sp/hw/welcome.html>
- ¹⁶⁹ P.O. Norrby, H.C. Kolb, K.B. Sharpless, *Organometallics* **1994**, 13, 344-347.
- ¹⁷⁰ D.V. Deubel, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2021-2031.
- ¹⁷¹ J. de With, A.D. Horton, A.G. Orpen, *Organometallics* **1993**, 12, 1493-1496.
- ¹⁷² T.C. Mak, C.M. Che, K.Y. Wong, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1985**, 986.
- ¹⁷³ S. Perrier, J.K. Kochi, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 4165.
- ¹⁷⁴ A. Veldkamp, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4937-4946.
- ¹⁷⁵ V. Piccialli, D. Smaldone, D. Sica, *Tetrahedron* **1993**, 49, 4211-4228.
- ¹⁷⁶ A.C. Dengel, A.M. El-Hendaway, W.P. Griffith, C.A. O'Mahoney, D.J. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 737-742.
- ¹⁷⁷ A.M.R. Galas, M.B. Hursthouse, E.J. Behrmann, W.R. Midden, G. Green, W.P. Griffith, *Transition Metal Chem.* **1981**, 6, 194.
- ¹⁷⁸ F.L. Phillips, A.C. Skapski, *Acta Cryst.* **1975**, B31, 1814-1818.
- ¹⁷⁹ A. Strueß, W. Preetz, *Z. Naturforsch.* **1998**, 53b, 823-828.
- ¹⁸⁰ M. Diedenhofen, Dissertation, Universität Marburg **2000**.